

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO SOBRE LA OBTENCION DEL 1,1 DIFOSFONATO  
SODICO DEL 2,3 POLIPROPILENOL

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**Q U I M I C O**  
P r e s e n t a  
GABRIEL MANUEL ARMANDO  
CANTON CAMPO-GARRIDO

México D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

... Tesis 1977  
... M-72  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



	PRESIDENTE	PROF. HUMBERTO ESTRADA OCAMPO
	V O C A L	" MANUEL FELIPE GUERRERO FERNANDEZ
Jurado Asignado originalmente según el tema.	SECRETARIO	" ENRIQUE BRATRES ONTIVEROS
	1er. SUPLENTE	" MAURO CRUZ MORALES
	2do. SUPLENTE	" SILVIA TEJADA CASTANEDA

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto Mexicano del Petróleo

Nombre completo y firma del sustentante: Gabriel Manuel A. Cantón  
Campo-Garrido

Nombre completo y firma del asesor del tema: Dr. Humberto Estrada  
Ocampo

Nombre completo y firma del supervisor técnico: Ing. Manuel Felipe  
Guerrero Fernández

**A MIS PADRES**

**CON PROFUNDO CARINO Y AGRADECIMIENTO  
YA QUE DEBIDO A SU ESFUERZO Y EJEMPLO  
LOGRE LLEGAR A ESTE FELIZ TERMINO.**

AGRADEZCO SINCERAMENTE AL  
DR. HUMBERTO ESTRADA OCAMPO  
LA DIRECCION Y ASESORIA QUE  
TAN ATINADAMENTE ME PROPOR-  
CIONO DURANTE EL DESARROLLO  
DE ESTE TRABAJO.

**AGRADEZCO ESPECIALMENTE AL  
ING. MANUEL FELIPE GUERRERO FERNANDEZ  
SU GRAN AYUDA Y SUS VALIOSOS CONSEJOS.**

**A MIS TIAS:**

**ANITA, LOLA Y AURELIA**

**CON CARINO Y AGRADECIMIENTO**

**POR EL INTERES QUE SIEMPRE**

**MOSTRARON PARA MI SUPERACION.**

**A MIS MAESTROS  
CON RESPETO Y AGRADECIMIENTO**

**A TODOS MIS TIOS Y PRIMOS  
CON TODO MI CARINO**

**A MIS COMPANEROS Y AMIGOS  
CON ENTUSIASMO Y AFECTO**

**INDICE :**

**1.- INTRODUCCION**

**2.- ANTECEDENTES**

**3.- DESARROLLO**

**4.- PARTE EXPERIMENTAL**

**5.- CARACTERIZACION**

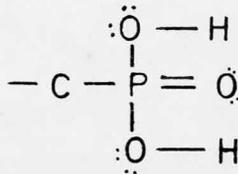
**6.- CONCLUSIONES**

**7.- BIBLIOGRAFIA**

INTRODUCCION

Se han utilizado a las sales alcalinas de ácidos alquil difosfónicos y amino alquenil fosfónicos en soluciones acuosas como protectores de superficies metálicas.

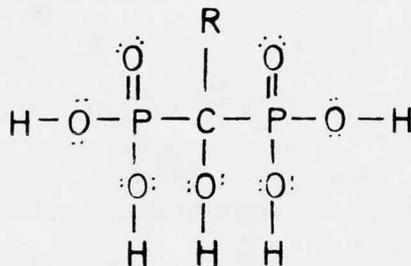
Este tipo de derivados orgánicos del fósforo es conocido vulgarmente con el nombre de : Fosfonatos, ya que todos estos compuestos llevan como grupo funcional fundamental el siguiente grupo :



Estos fosfonatos pueden ser clasificados, principalmente en dos grupos :

- 1o.- Los Alquil Difosfónicos y
- 2o.- Los Amino Alquenil Fosfónicos.

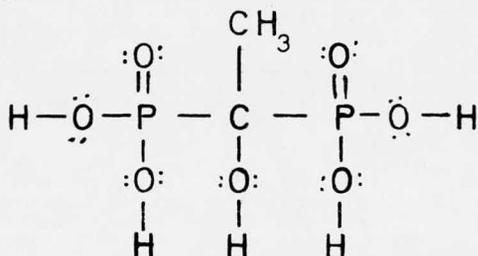
A los primeros les corresponde la siguiente fórmula general:



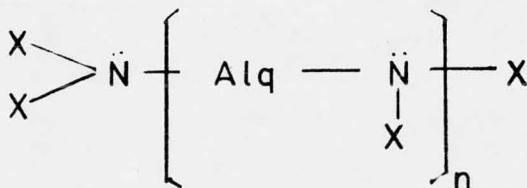
# 2

O sea, que son ácidos Hidroxi Alquilen Difosfónicos, donde el radical "R" puede ser hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, etc.

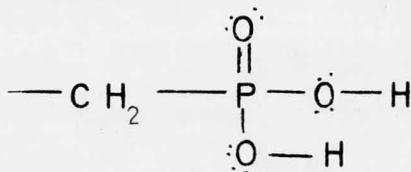
De todos estos, el más común es el ácido 1,1 difosfónico 1 hidroxietilideno, mejor conocido como HEDP que tiene la siguiente fórmula:



Los segundos tienen como fórmula general la siguiente:

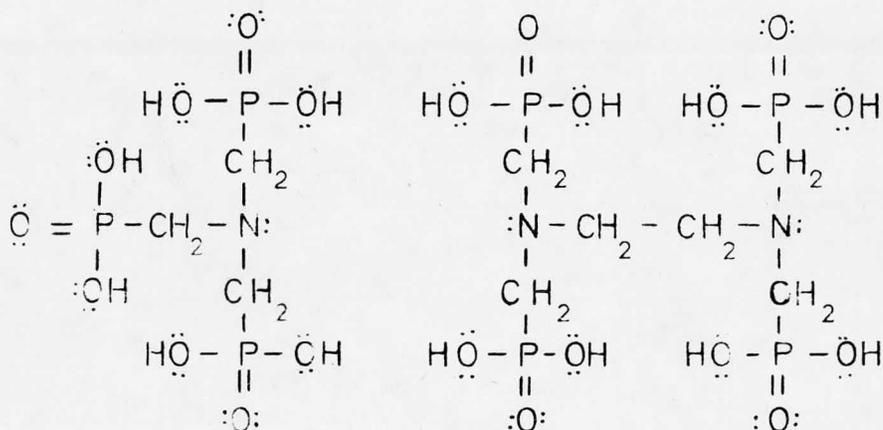


Donde Alq puede ser un grupo alquilo de uno a seis grupos de metilenos, n puede variar de cero hasta tres y donde X representa el grupo funcional.



# 3

De hecho, entre los más comunes de este segundo grupo, se encuentran los siguientes:



Que reciben comercialmente el nombre de: AMPO y AMPI respectivamente.

Como se puede ver, estos segundos fosfonatos tienen un cierto carácter polimérico, ya que existe una secuencia repetitiva de un monómero.

Por esta razón, surgió la idea de formar algún difosfonato polimérico, o sea, un polímero orgánico con una cadena hidrocarbonada larga, que sostenga un grupo difosfónico por eslabón.

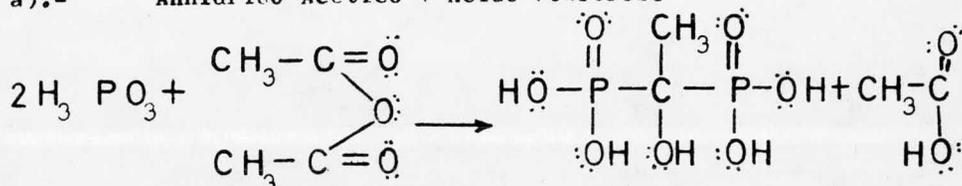
ANTECEDENTES:Síntesis de Fosfonatos:

Los difosfonatos se obtienen, básicamente, a partir de ácidos carboxílicos y ácido fosforoso, claro está, con ciertas variaciones.

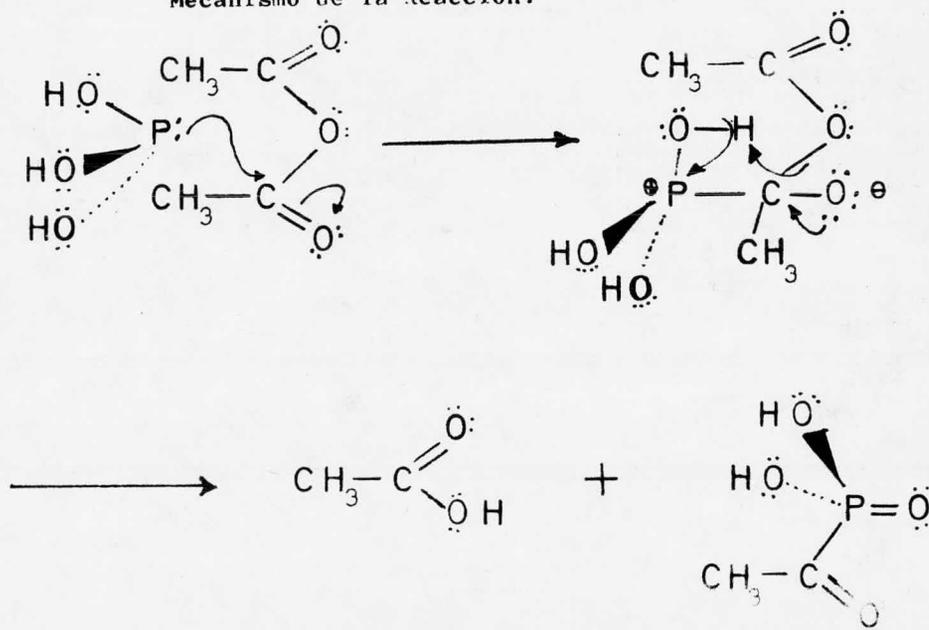
Para entender mejor la Síntesis de Fosfonatos, concretemonos a hablar por ahora, sobre la síntesis del HEDP, que es un derivado del ácido acético y del ácido fosforoso.

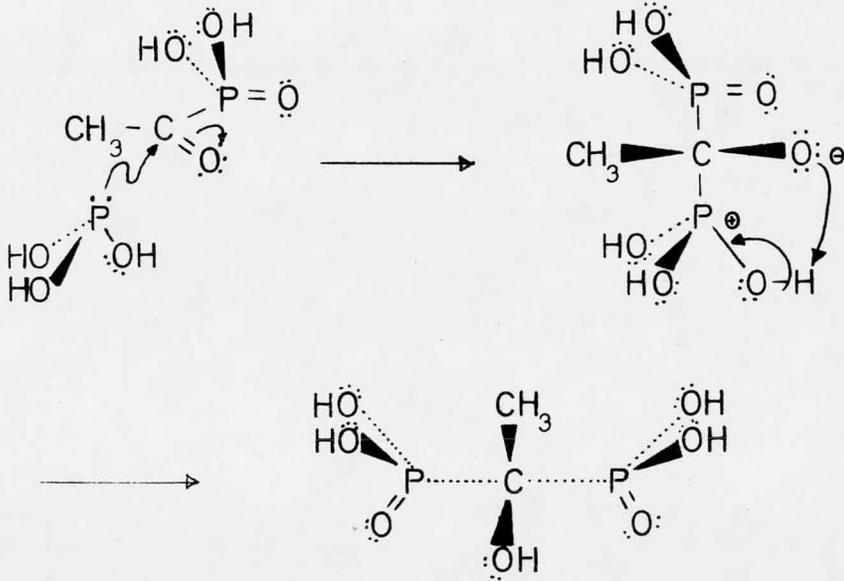
Este fosfonato se obtiene básicamente por tres métodos distintos que son los siguientes:

a).- Anhídrido Acético + Acido Fosforoso

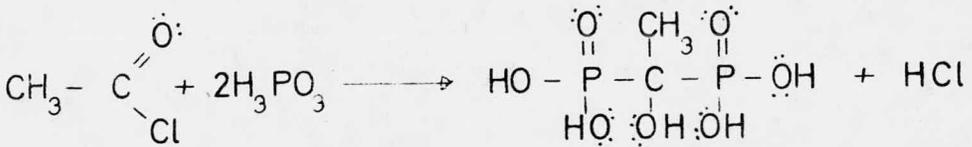


Mecanismo de la Reacción:

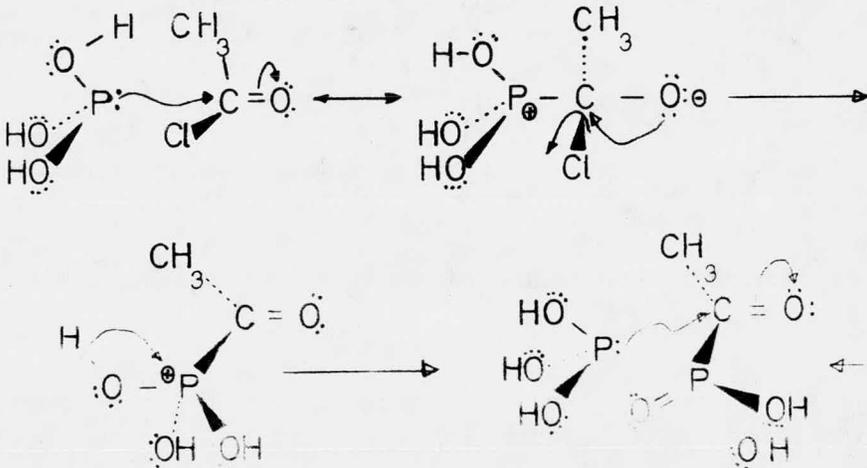


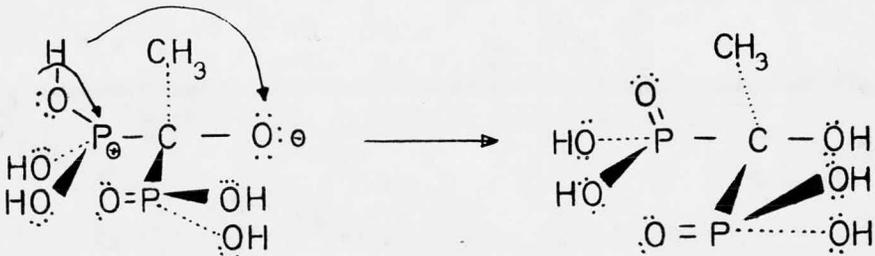


**b).- Cloruro de Acetilo y Acido Fosforoso**

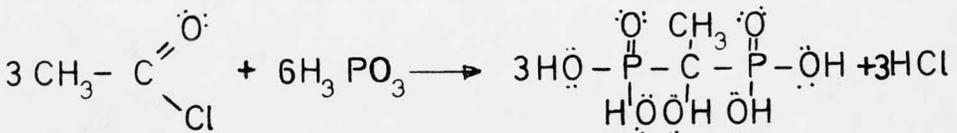


**Mecanismo de la Reacción:**

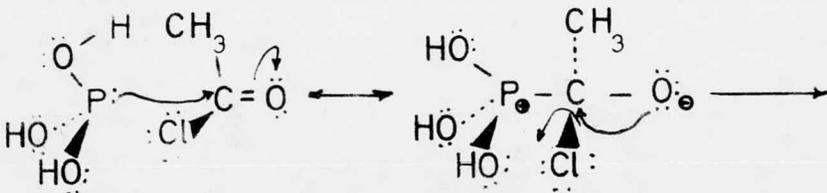
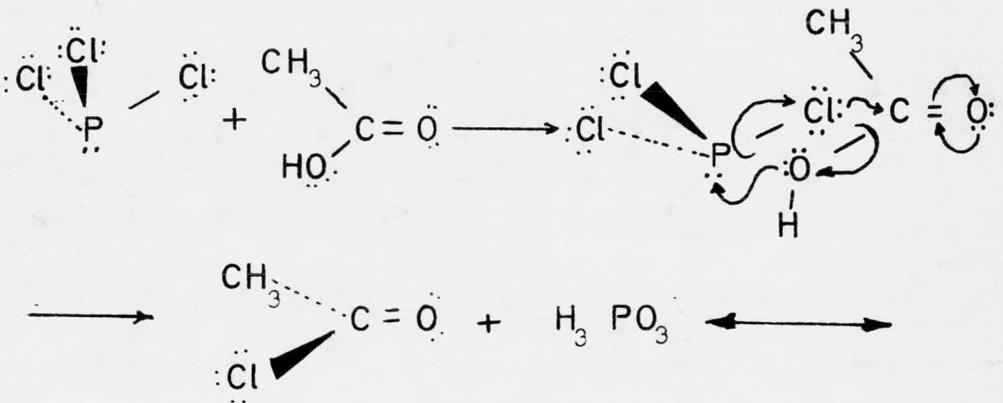


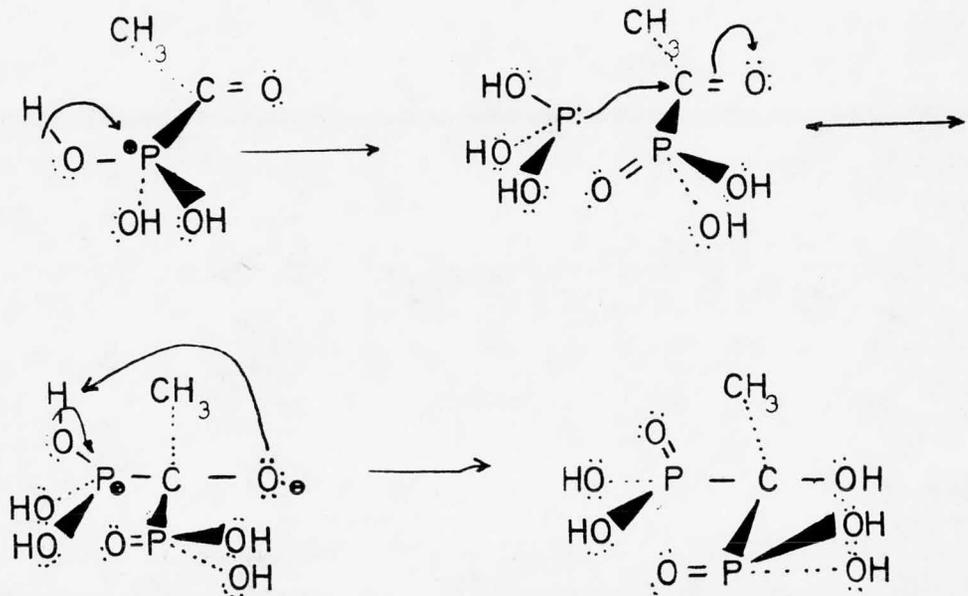


c).- **Tricloruro de Fósforo + Acido Acético + Acido Fosforoso**



**Mecanismo de la Reacción:**





El primer método tiene el inconveniente de que el anhídrido acético se descompone, en parte para darnos ácido acético, teniendo, por consiguiente, la necesidad de utilizar mayor cantidad de anhídrido acético.

El segundo método deja, a libertad, la obtención del cloruro de acetilo, que puede ser con cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo etc.

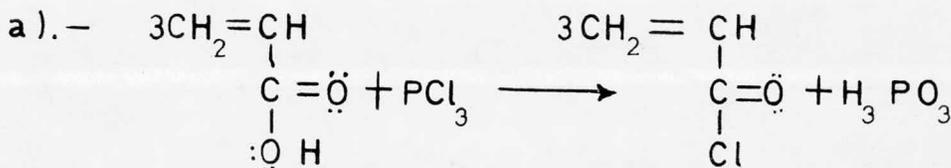
El tercer método indica la conveniencia de usar el tricloruro de fósforo, ya que como su producto de una primera reacción con el ácido acético, nos dá un reactivo para la segunda.

Obtención de un Fosfonato Polímero:

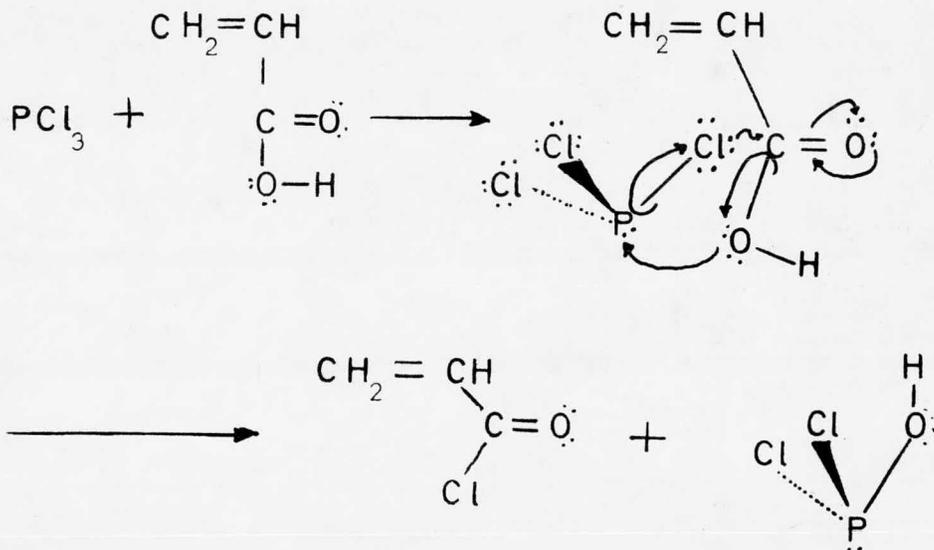
Ahora bien, si lo que se quiere obtener es un difosfonato polimérico, tenemos, por tanto, que partir de un ácido carboxílico polimerizable.

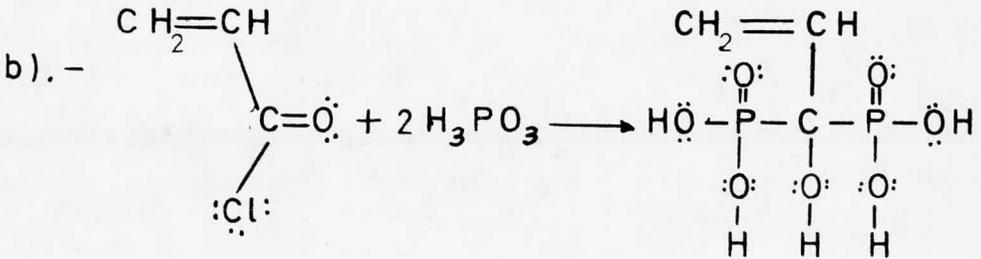
Se eligió el ácido acrílico por tener un grupo carboxílico  $O=C-OH$  y por tener una doble ligadura  $C=C$  polimerizable por un mecanismo de radicales libres, tal y como sucede en la obtención de resinas acrílicas, vinílicas, poliestirénicas, poliolefinicas, etc.

Por tanto, y en forma de resumen, las reacciones serían las siguientes:

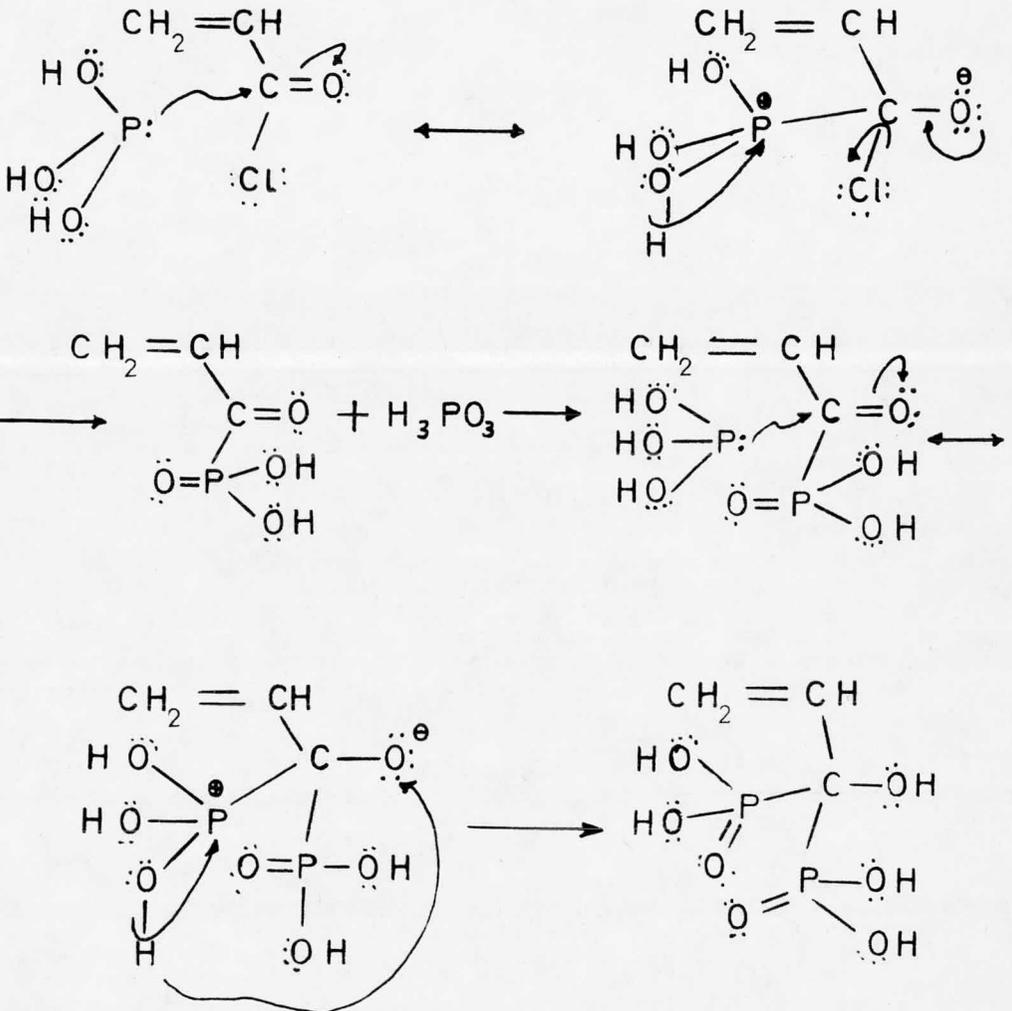


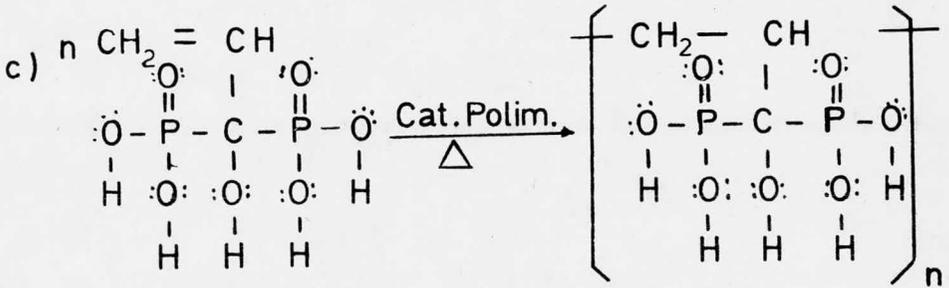
Mecanismo de la Reacción:





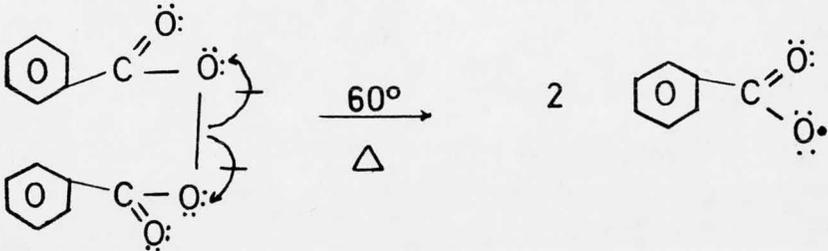
Mecanismo de la Reacción:



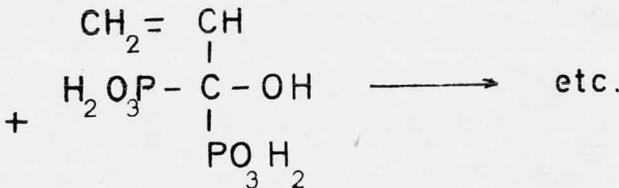
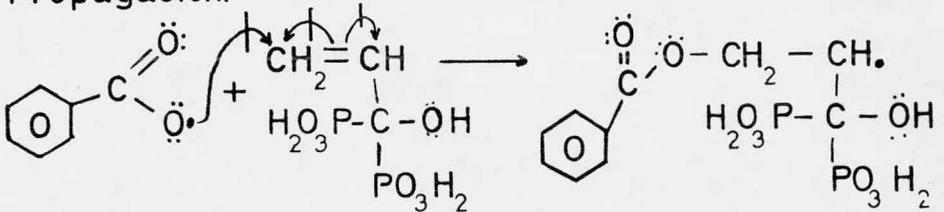


Mecanismo de la Reacción:

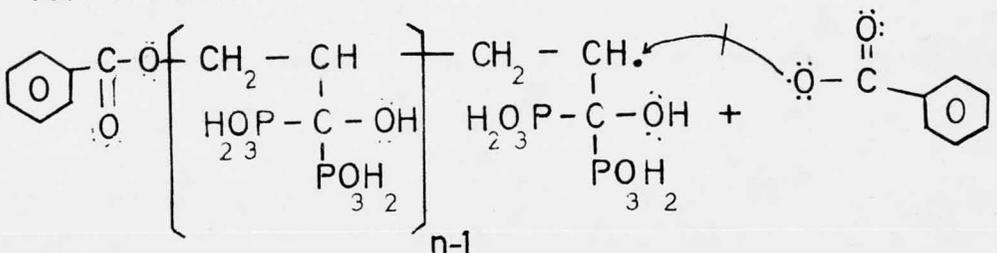
Iniciación:

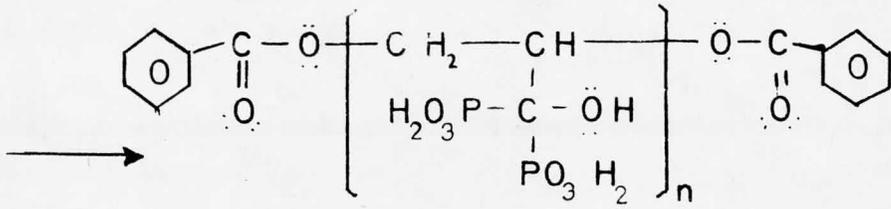


Propagación:

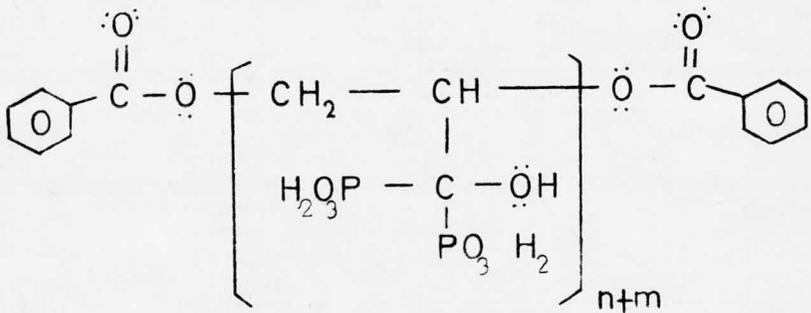
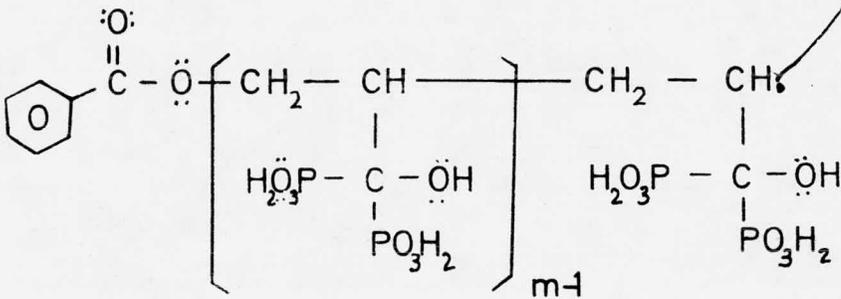
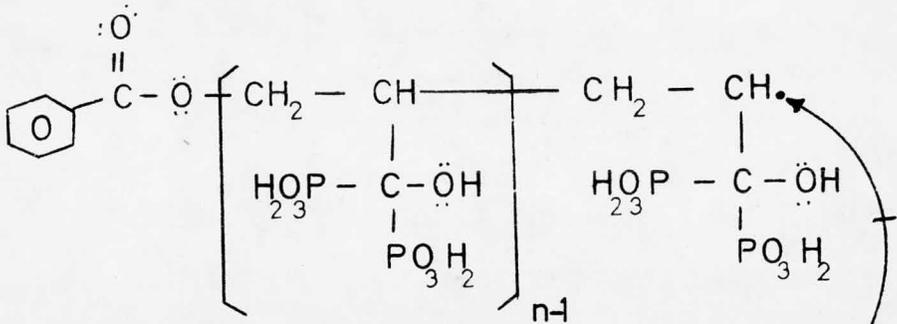


Terminación:





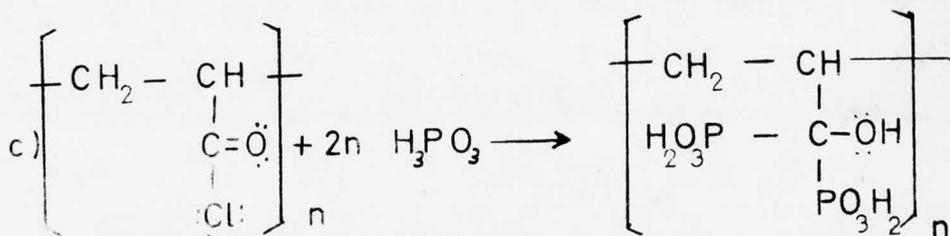
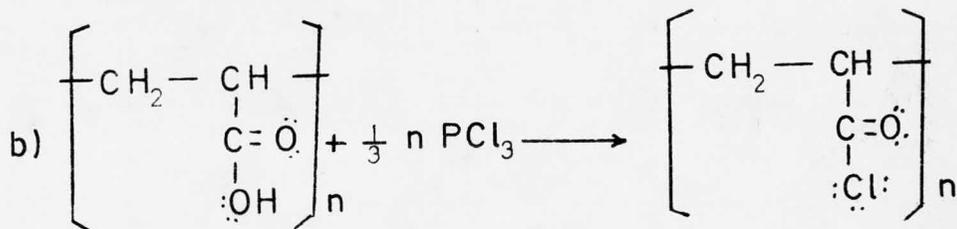
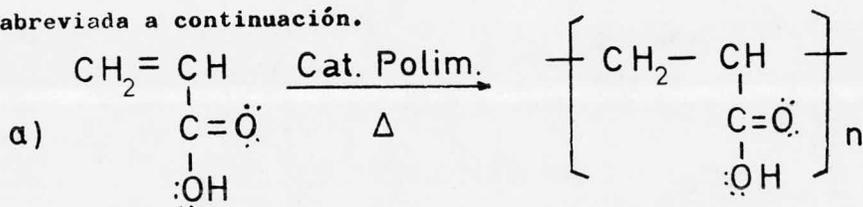
O, También:



En las reacciones expuestas con anterioridad, tal y como se presentan, se ve que es posible la obtención de dicho polímero, pero en la práctica fue imposible, por más intentos que se hicieron no resultó el producto deseado.

La causa es probablemente debida a la fuerte electronegatividad que poseen los dos grupos difosfónicos. Electronegatividad, que por efecto inductivo hace que el mecanismo de radicales libres no se lleve a cabo, ya que se descompone nuestro reactivo antes de que se formen dichos radicales libres.

Por lo tanto, es necesario polimerizar primero y después insertar el grupo difosfónico, tal y como se describe en forma abreviada a continuación.



Los mecanismos de esta serie de reacciones, serán estudiados con todo detalle posteriormente, ya que son la base fundamental de este trabajo.

Análisis de las características de los reactivos.

Como se puede observar en la reacción anterior, los tres principales compuestos utilizados como reactivos para la síntesis del 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol son:

Acido Poliacrílico

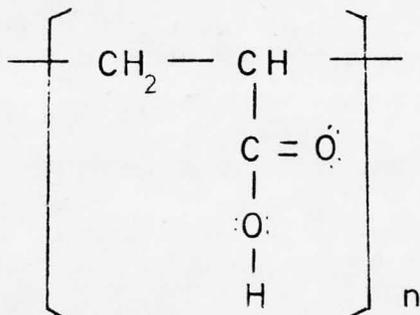
Tricloruro de Fósforo

Acido Fosforoso.

El ácido poliacrílico, es un sólido cristalino de color crema pálido, es insoluble en solventes no polares como benceno, hexano, etc. Es poco soluble en alcohol metílico, alcohol etílico, acetona, acetato de etilo, etc.

Es más soluble en agua, y en soluciones alcalinas es totalmente soluble, debido a que se forma la sal alcalina del ácido poliacrílico.

Tiene un punto de fusión arriba de los 300°C y tiene la siguiente fórmula:



El tricloruro de fósforo es un líquido denso incoloro, muy movible, que al aire, se hidroliza formando nieblas blancas irritantes para los ojos.

Tiene un punto de ebullición de 73.8°C al nivel del mar, y de 66-67°C a 585 milímetros de mercurio, que es la presión de la Ciudad de Mexico.

Su densidad a 21°C es de  $D^{21} = 1.574$  y es misible en disulfuro de carbono, benceno, cloroformo y éter en todas las proporciones.

Reacciona con los alcoholes, ácidos carboxílicos y con el agua.

Su reacción con el agua es muy violenta y se usa para la obtención del ácido fosforoso.

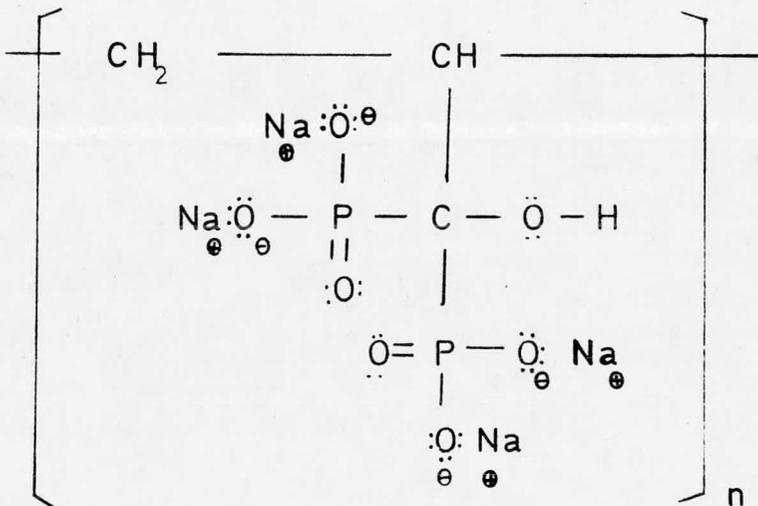


El ácido fosforoso es un sólido con cristales blancos de densidad relativa a 21°C de  $D^{21} = 1.651$ , tiene un punto de fusión de 74°C y un punto de ebullición de 200°C con descomposición, es muy soluble en agua, en alcohol y en ácidos carboxílicos de cadena pequeña.

Análisis de las características del 1,1 Difosfonato  
Sódico del 2,3 Polipropilenol.

Este compuesto orgánico del fósforo, es una substancia que proviene del ácido poliacrílico y del ácido fosforoso, por lo que puede ser llamado, trivialmente, poliacril fosfonato de sodio, o simplemente PAFNa.

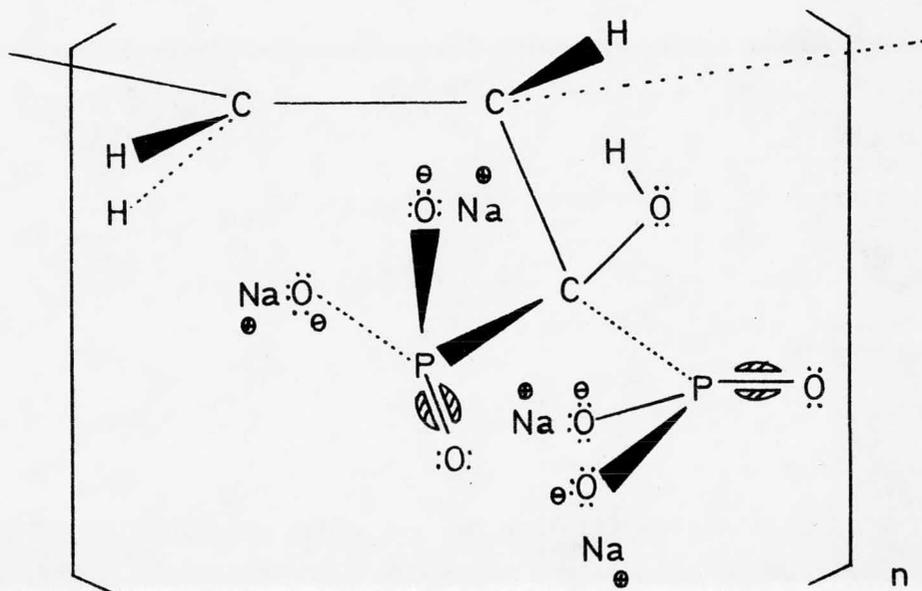
Al agrupamiento básico del polímero le corresponde una fórmula condensada de  $C_3H_4O_7P_2Na_4$  y la fórmula desarrollada tal y como se indica a continuación:



Donde la letra "n" es el número de eslabones que tiene el polímero.

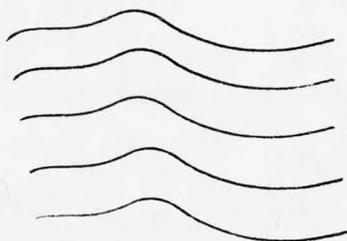
El número de eslabones puede variar, según el grado de polimerización del ácido poliacrílico, que es nuestro reactivo principal.

A la fórmula desarrollada le corresponde la estereoquímica siguiente:

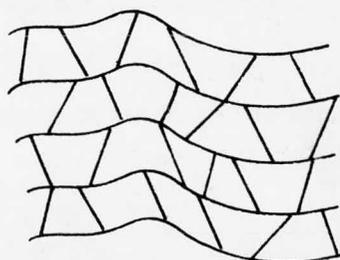


Su síntesis está constituida por tres pasos, si se parte del ácido poliacrílico y cuatro si lo es del poliacrilato de sodio, que se consigue más facilmente en el mercado, debido a que sus múltiples usos lo hacen más comercial y económico.

El 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol es un polímero termoplástico por tener sus cadenas lineales, a diferencia de los termofijos que tienen sus cadenas en forma de redes.



Termoplástico.



Termofijo.

Es, además, un sólido cristalino perfectamente soluble en agua y es insoluble en alcohol metílico, alcohol etílico, éter

En soluciones acuosas muy concentradas forma jarabes espesos que cristalizan muy difícilmente y para poder hacerlo se necesita del uso de otro solvente menos polar, como el alcohol etílico, alcohol metílico, acetona, o mezclas de ellos.

Su solubilidad en agua es extremadamente alta, debido a que los dos grupos  $\begin{matrix} \text{O-Na} \\ -\text{P}=\text{O} \\ \text{O-Na} \end{matrix}$  que sostiene por eslabón son altamente polares.

El ácido 1,1 difosfónico del 2,3 polipropilenol, por el contrario, es poco soluble en agua, en alcohol metílico y en alcohol etílico, pero si lo es en una mezcla de ochenta partes de agua por veinte de alcohol metílico en caliente.

Tanto el ácido como la sal tetrasódica, son sólidos cristalinos, con un punto de fusión arriba de los 300°C, o mejor dicho, su temperatura de reblandecimiento ( característica básica de los polímeros termoplásticos, ya que realmente no pasan del estado sólido al estado líquido, si no a un estado semisólido. )

DESARROLLO:

La síntesis del 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol, está constituida por cuatro diferentes reacciones que van en el orden siguiente:

- 1.- Formación del ácido poliacrílico a partir de la sal sódica ( poliacrilato de sodio )
- 2.- Formación del cloruro de poliacrilo con tricloruro de fósforo (  $PCl_3$  ).
- 3.- Formación del ácido difosfónico con ácido fosforoso (  $H_3PO_3$  ).
- 4.- Formación de la sal tetrasódica del ácido difosfónico y su purificación.

## 1.- FORMACION DEL ACIDO POLIACRILICO, A PARTIR DE LA SAL SODICA ( POLIACRILATO DE SODIO ).

El primer paso, aunque parece muy sencillo, no es así, debido a que al formarse el ácido, éste, al ser insoluble en agua forma una masa chiclosa, la cual captura agua que es muy difícil de extraer, por lo cual, hay que formarlo muy lentamente y, aún así hay problemas.

La captura del agua no sería un problema grave si no fuera porque en ella va disuelto cloruro de sodio NaCl que se forma en el seno de la reacción.

El poliacrilato de sodio se vende, comercialmente, como solución acuosa, para precipitarlo, hay la necesidad de adicionar ácido clorhídrico HCl o ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  diluido, muy lentamente y con agitación vigorosa.

Cuando la solución conserva un pH menor de siete, se deja de acidular.

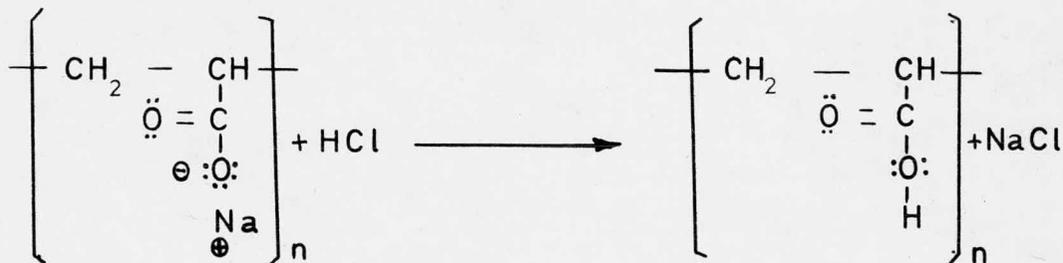
El sólido formado en la reacción anterior, se filtra en un embudo Büchner y se lava, varias veces, con agua destilada helada, hasta que dicha agua de lavado salga con un pH neutro.

En realidad, lo que debería ser el sólido, es una masa chiclosa, con necesidad de meterse a la estufa a uno  $100^{\circ}C$  durante veinticuatro horas, después de las cuales es perfectamente rígido dicho sólido y puede ser triturado, fácilmente, con un mortero para, posteriormente hacerle un último lavado con acetona.

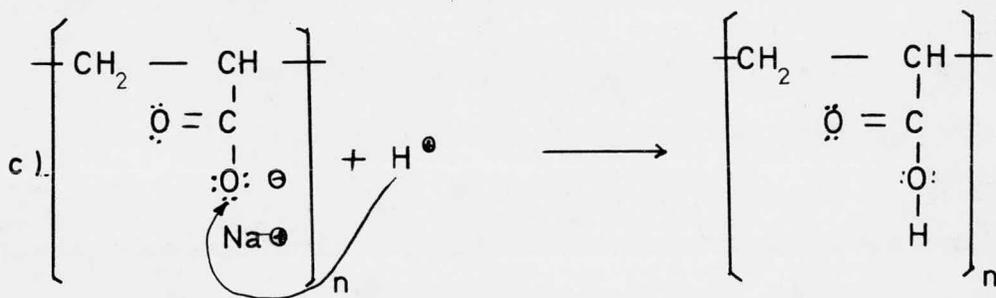
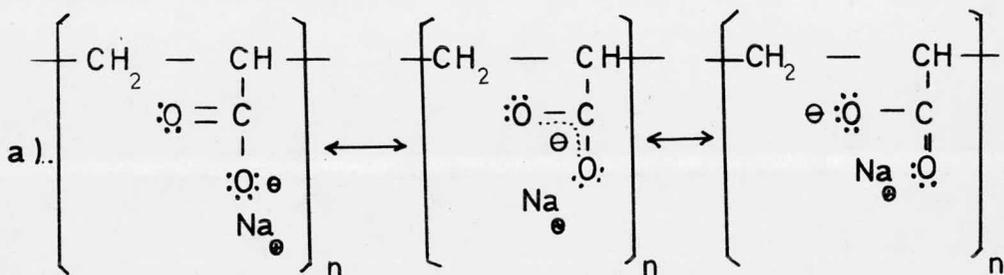
# 20

con el fin de extraer cualquier posible humedad.

Reacción:



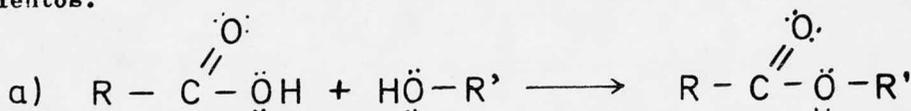
Mecanismo:



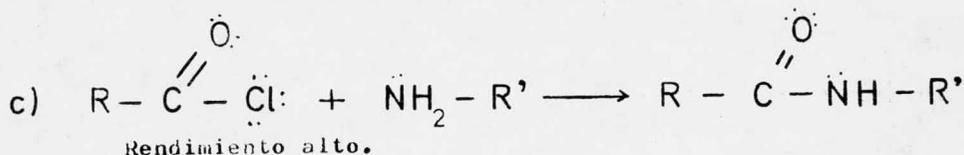
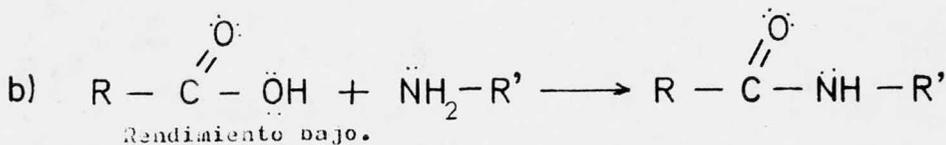
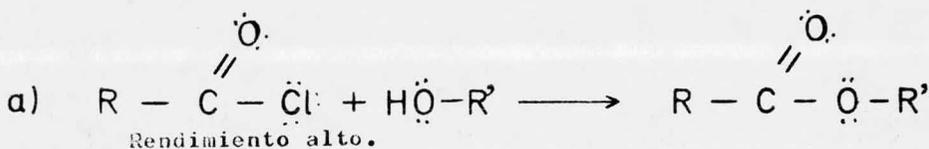
2.- FORMACION DEL CLORURO DE POLIACRILLO CON TRICLORURO DE FOSFORO (  $\text{PCl}_3$  ).

El segundo paso es, simplemente, la formación del cloruro de poliacrilo, del mismo modo en que se forman los cloruros de ácido para la síntesis de ésteres y amidas.

Los cloruros de ácido son mucho más reactivos que los ácidos mismos, esto se puede observar claramente en los rendimientos.



Rendimiento bajo.



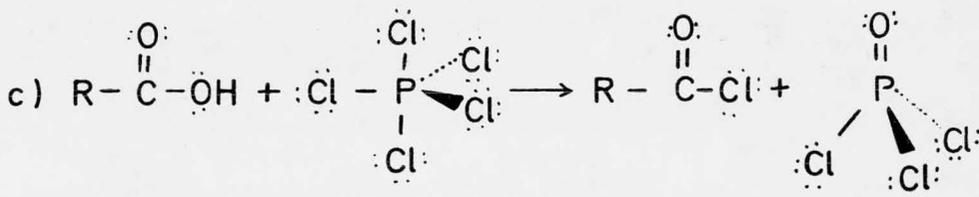
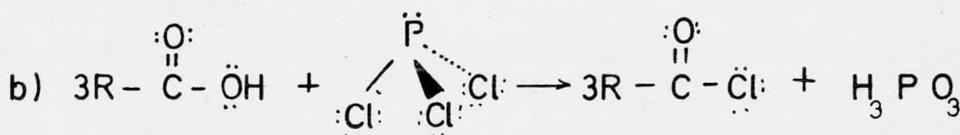
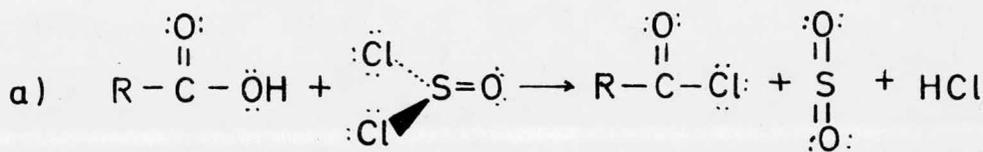
También en la velocidad de reacción hay cambios, es mucho más rápido formar un éster o una amida a partir de un cloruro de ácido, que formarlos a partir de un ácido carboxílico.

En este caso, es absolutamente indispensable, formar el cloruro de ácido porque, de lo contrario, no se formaría el difosfonato en el tercer paso.

Hay diferentes métodos de conseguir la formación del cloruro de poliacrilo,

Estos son los tres métodos generales más usados para obtener cloruros de ácido, o sea, hacer reaccionar cualquier ácido carboxílico con cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, o pentacloruro de fósforo.

Reacciones:



Hay otros métodos, pero estos son los más comunes, de los cuales el más utilizado es el de la reacción(a), el que utiliza el cloruro de tionilo.

Esto es debido a que los dos subproductos, el ácido clorhídrico y el bióxido de azufre, son compuestos gaseosos volá-

tiles, y por lo tanto, con sólo elevar la temperatura y mantener durante unos minutos un sistema de reflujo, en funcionamiento, se pueden eliminar fácilmente.

Pero, en particular, para nuestra reacción, es mejor utilizar la reacción ( b ), que usa el tricloruro de fósforo como reactivo, ya que como subproducto de la reacción nos da ácido fosforoso, que es otro reactivo que se utilizará en el tercer paso de la síntesis del 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropileno.

Por lo tanto, resulta obvio el uso del tricloruro de fósforo que nos da como productos, los dos reactivos para la siguiente reacción.

( El mecanismo de esta reacción ( b ) se estudiará ampliamente a continuación.)

El tricloruro de fósforo, es un líquido denso, que al aire se hidroliza, formando nieblas blancas que irritan los ojos.

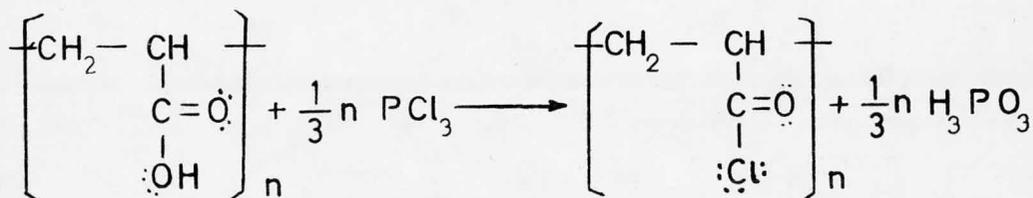
Tiene un punto de ebullición de 73.8°C al nivel del mar y de 66-67°C a 585 milímetros de mercurio, que es la presión atmosférica de la ciudad de México.

Su densidad a 21°C es de  $D^{21} = 1.574$  y es misible en disulfuro de carbono, benceno, cloroformo y éter en todas las proporciones.

Reacciona con los alcoholes, con los ácidos carboxílicos y con el agua.

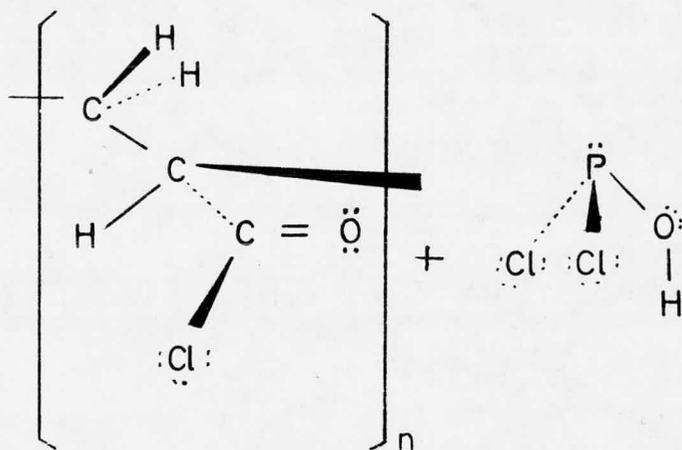
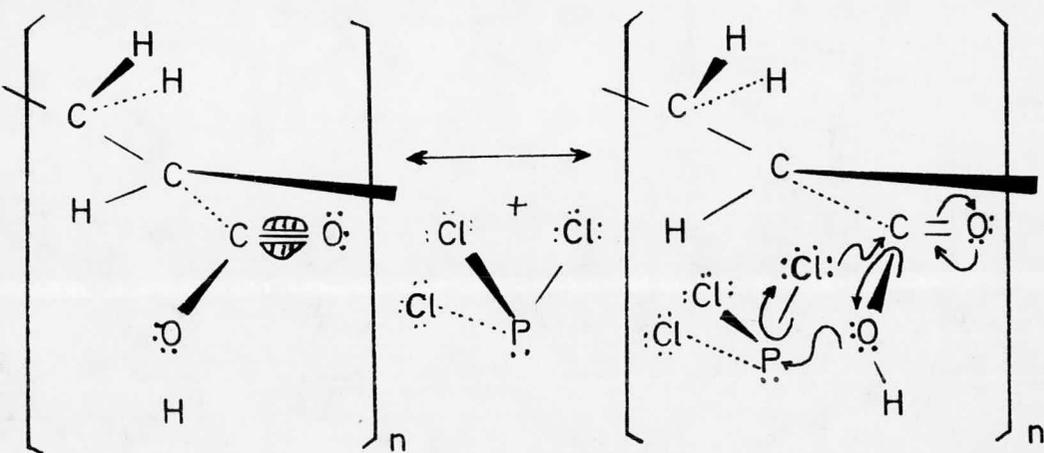
La reacción del tricloruro de fósforo con el ácido poliacrílico es la siguiente:

Reacción:



El mecanismo de la reacción es un mecanismo concertado.

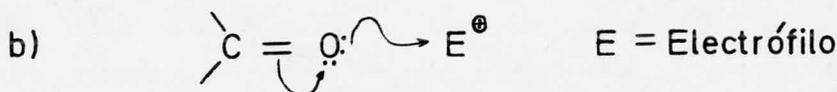
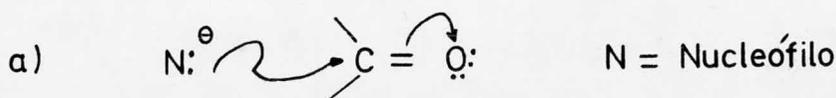
Mecanismo:



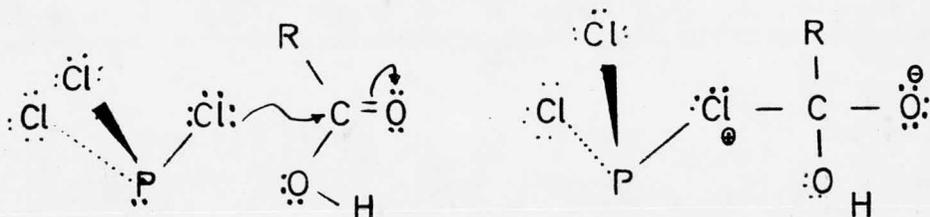
En el mecanismo anterior, se puede observar que hay cinco centros involucrados en la reacción.

Lo más probable, es que dos, de los seis electrones libres del cloro ( que son los que le dan su carácter nucleofílico ) sean los que inicien la reacción al interactuar con el carbonilo del ácido.

Los carbonilos pueden ser susceptibles a ataques, tanto nucleofílicos, como electrofílicos, tal y como se muestra a continuación.

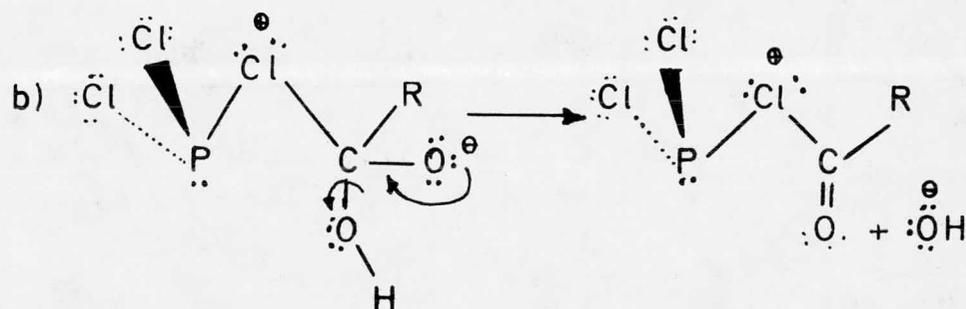
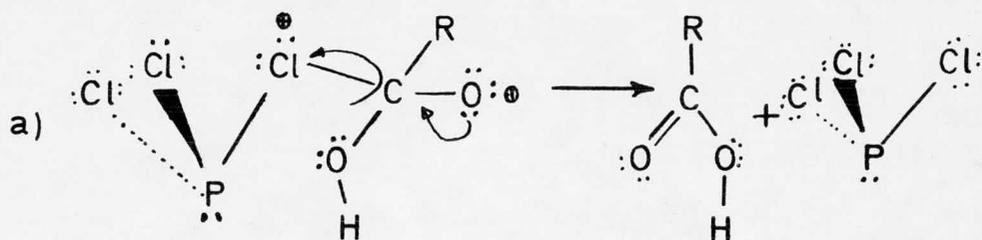


El cloro, al ser un nucleófilo, mete un par de electrones al carbón del carbonilo, el cual desplaza otro par de electrones ( el par de electrones de la unión  $\pi$  ) hacia el oxígeno. Puede pensarse, en primer lugar, en la formación de un complejo  $\pi$  de transferencia de carga, tal y como se muestra a continuación

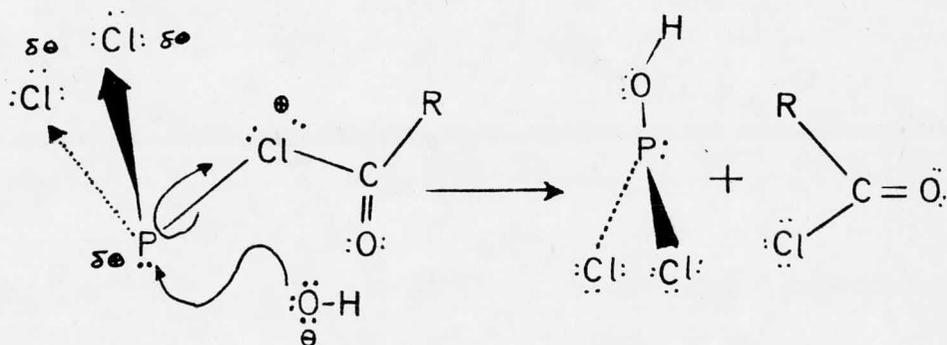


# 26

Es entonces cuando el oxígeno, con una carga negativa real, regresa el par de electrones al carbono del carbonilo. Este, al recibirlos tiene dos opciones: una ( a ) regresarle los electrones al cloro ( camino por el cual regresamos a los reactivos originales ) o ( b ) mandárselos al oxígeno del oxihidrilo

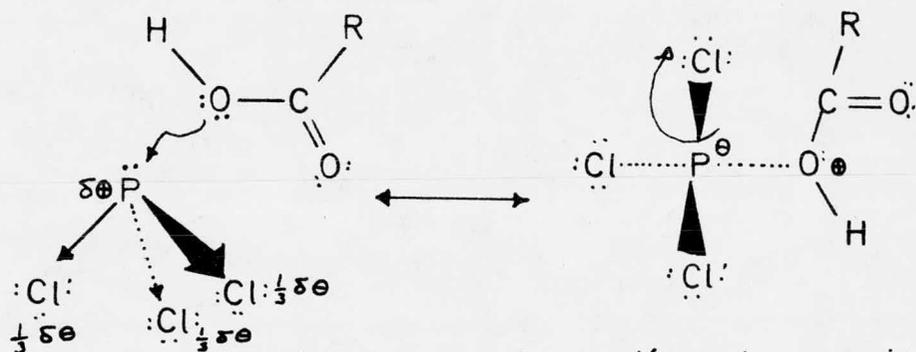


El oxihidrilo, como queda con un par excedente de electrones ( una carga real negativa ) ataca al fósforo que se encuentra deficiente de electrones, debido a la deficiencia electrónica del cloro con carga real positiva además del efecto inductivo creado por la diferencia de electronegatividad de los otros dos cloros con el fósforo.



El fósforo, al recibir el oxihidrilo, proporciona un par de electrones al cloro ( el par de electrones que antes formaba la ligadura P-Cl ) para así completar la reacción.

Otra posibilidad, es que la reacción se inicie debido a que el tricloruro de fósforo es un ácido de Lewis, por lo tanto, acepta electrones. Puede tomarlos del oxihidrilo del carbonilo, tal y como se muestra a continuación.



A partir de este punto, la reacción puede proseguir de manera similar al anterior.

En realidad, todos estos pasos no suceden así, por separado, si no que es uno solo tal y como se dijo al principio, o

sea, un mecanismo concertado de cinco centros, con seis movimientos consecutivos de pares electrónicos.

La reacción, para poder llevarla a la práctica, fue necesario experimentar con las diferentes formas de efectuarla.

El ácido poliacrílico, en lo único que puede ser ligeramente soluble, es en solventes polares, como el alcohol etílico, alcohol metílico o acetona, o bien, en su totalidad en agua.

El problema es que el tricloruro de fósforo reacciona con todos estos solventes.

Por otro lado, el tricloruro de fósforo es soluble en disulfuro de carbono, cloroformo, éter o benceno, pero el ácido poliacrílico es totalmente insoluble en ellos.

Estos datos nos indican que no se puede efectuar la reacción en solución, puesto que no hay un solvente común para ambos, por lo que hay necesidad de efectuar la reacción en masa o en suspensión.

En emulsión, también es imposible hacerlo, ya que para poder formarla se tendría que recurrir al uso de algún agente tensoactivo, lo que no es adecuado debido a que el tricloruro de fósforo, que es sumamente reactivo, reaccionaría con dicho tensoactivo, destruyendo su poder de abatir la tensión superficial, además de haber pérdidas de reactivo ( tricloruro de fósforo ).

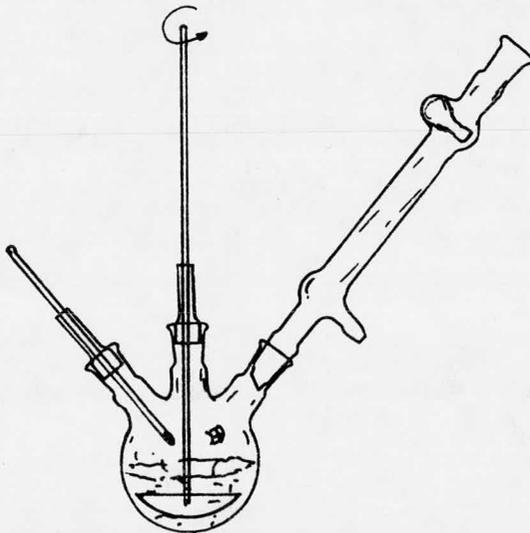
Tanto para las reacciones en masa, como para las reacciones en suspensión, lo más recomendable es moler, lo más finamente posible, los sólidos que intervengan en la reacción.

Por lo tanto, antes de efectuar esta reacción, se recomienda moler, perfectamente, el ácido poliacrílico, para así obtener mayor rendimiento.

La reacción en masa se efectúa con cierta dificultad, pero tiene el inconveniente que el ácido poliacrílico ( reactivo ) y el cloruro de poliacrilo ( producto ) se pegan en las paredes del matraz, además, que se forman grumos cada vez más grandes, dificultando así el proceso de la reacción.

Este problema se soluciona en parte, adicionando al equipo un sistema de agitación del tipo de ancla, tal y como se usa para obtener otro grupo de productos chicolosos y pegajosos ( como las resinas fenólicas, resinas de urea formaldehído y resinas de melamina formaldehído ).

El equipo es tal y como se muestra en el esquema siguiente:



El equipo requiere también de un matraz de bola con su sistema de reflujo ( refrigerante de agua ) así como de un termopozo, para con la ayuda de un termómetro, tener conocimiento de la temperatura de la reacción.

La agitación no debe de ser rápida, ya que si así lo fuera, las partículas sólidas se adherirían en la parte superior de las paredes del matraz.

La temperatura de la fase gaseosa debe ser la temperatura de ebullición del tricloruro de fósforo, o sea  $66^{\circ}$   $67^{\circ}\text{c}$  , en la ciudad de México que posee una presión de 585 milímetros de mercurio.

También, son necesarias dos cosas, la primera, es que el tricloruro de fósforo debe estar en elevada cantidad y la segunda, que debe mantenerse la temperatura de reflujo durante mucho tiempo ( de tres a cinco horas ) para que la reacción se efectúe satisfactoriamente.

La reacción en suspensión es más rápida y fácil de llevar a cabo y es más económica también.

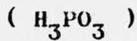
Por supuesto, también es necesario, moler lo más finamente posible el ácido poliacrílico, para que el área de contacto aumente.

Para formar la suspensión se puede usar benceno, bisulfuro de carbono, cloroformo, éter, etc. De todos estos, el más conveniente es el benceno, ya que tiene mayor punto de ebullición (  $80^{\circ}\text{c}$  a nivel del mar y aproximadamente  $70^{\circ}\text{c}$  a 585 milímetros de mercurio, que es la presión de la ciudad de Mexico ).

El uso del benceno es el más apropiado, debido a que su punto de ebullición es muy similar al del tricloruro de fósforo, ya que, si posteriormente se desea eliminar restos de tricloruro de fósforo y el solvente ( benceno ) sólo hay que efectuar una destilación simple o fraccionada, si se quiere, respectivamente, separar tricloruro de fósforo y benceno juntos, o benceno y tricloruro de fósforo, pero por separado.

En general, esta reacción en suspensión, es preferible a la reacción en masa, ya que se ahorra tricloruro de fósforo y tiempo de calentamiento. El benceno usado, como ya se dijo anteriormente, puede ser recuperado junto con restos del reactivo tricloruro de fósforo, pudiendo utilizar este benceno para una segunda o más reacciones de este tipo.

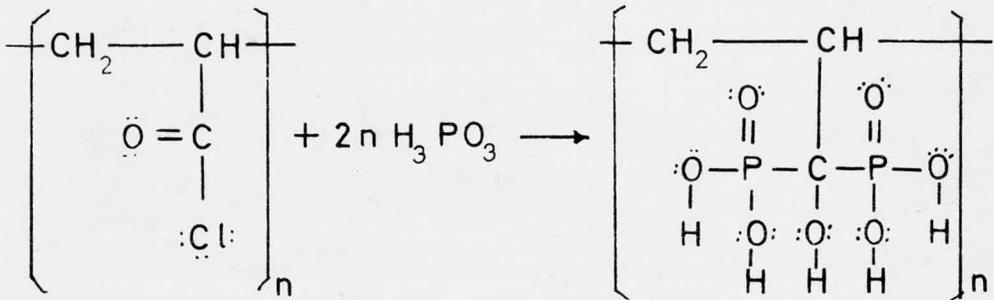
## 3.- FORMACION DEL ACIDO DIFOSFONICO CON ACIDO FOSFOROSO



La segunda y tercera reacción están íntimamente ligadas, es más, no se separan los productos de la reacción segunda para efectuar la reacción tercera, sólo se favorecen las condiciones, para que después de la segunda siga la tercera, esto es, después de la formación del cloruro de poliacrilo, la formación del ácido 1,1 difosfónico del 2,3 polipropilenol.

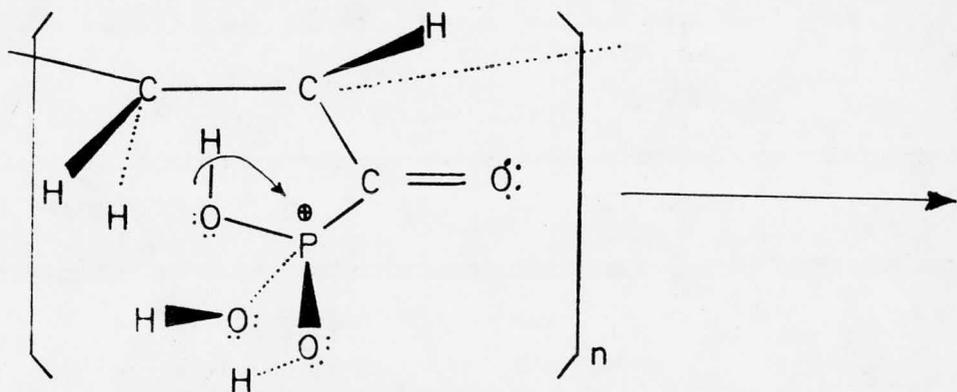
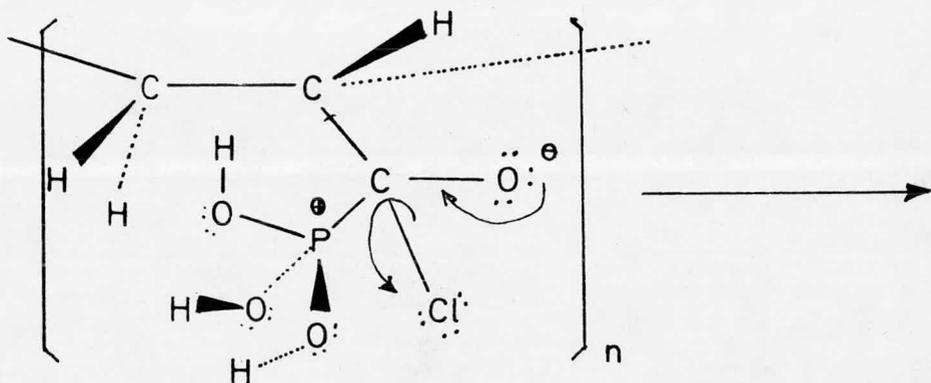
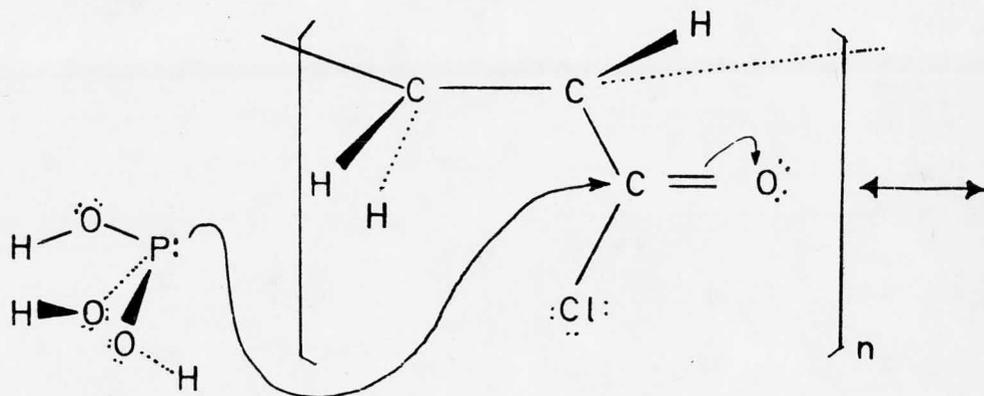
Esta reacción está basada en el carácter nucleofílico del ácido fosforoso, carácter que adquiere debido a su par de electrones libres que poseé.

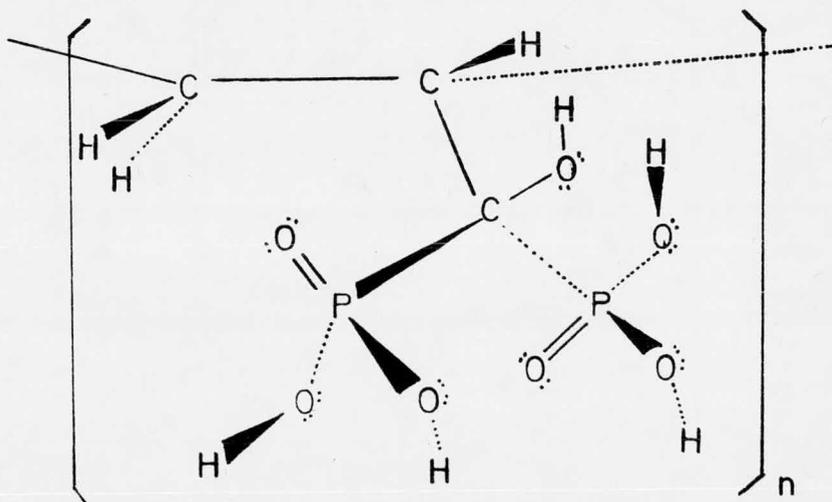
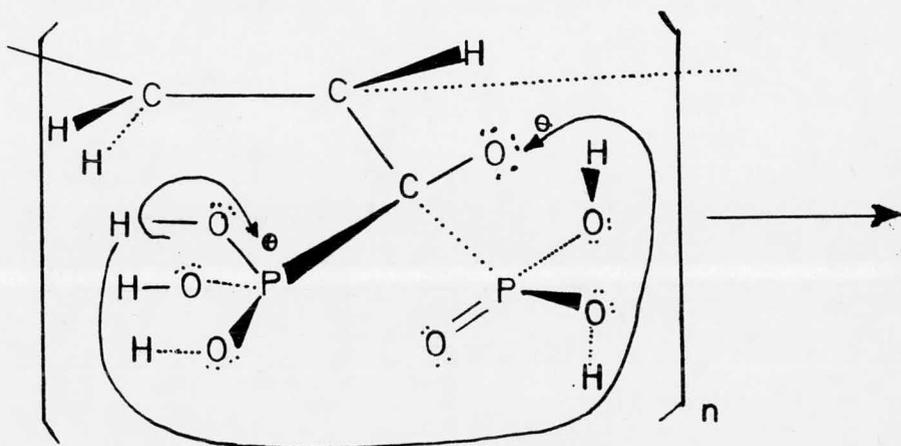
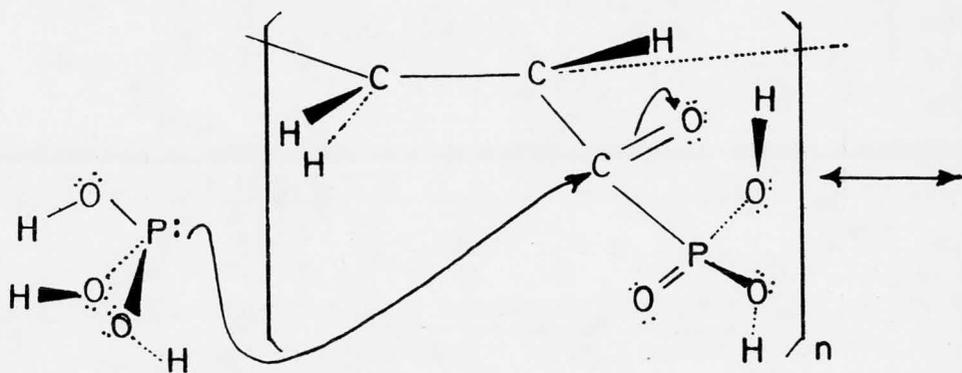
Reacción:



Por lo que se puede observar en esta reacción de adición, es que el fósforo cambia de un estado de oxidación de tres positivo a cinco positivo.

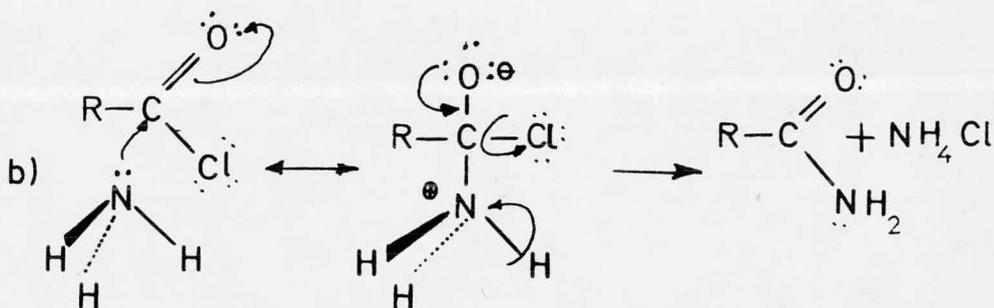
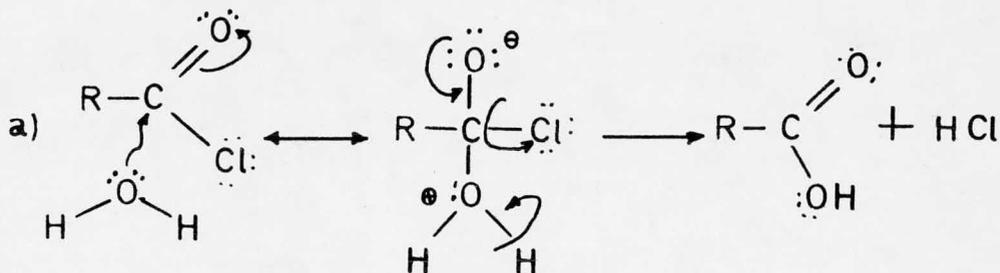
Mechanism:





Como se puede observar en el mecanismo anterior, las propiedades del cloruro de ácido, tales como su reactividad frente a un nucleófilo, son aprovechadas para efectuar la reacción.

Los cloruros de ácido, en general, presentan una fuerte reactividad frente a reactivos nucleofílicos, ejemplo:

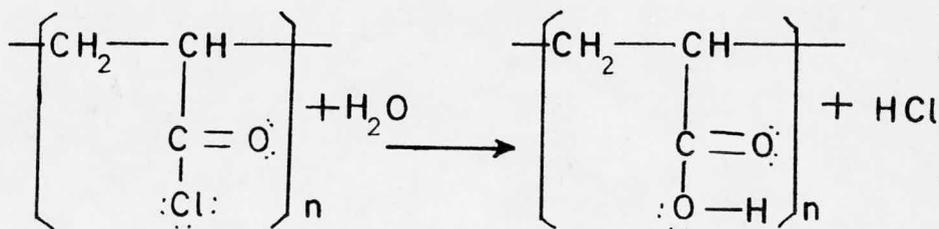


Para que el fósforo actúe mejor como nucleófilo ( en el ácido fosforoso ), es necesario que esté lo menos disociado posible, para lo cual, es mejor usar un solvente no polar como el benceno ( mismo solvente que se utilizó en la reacción anterior ).

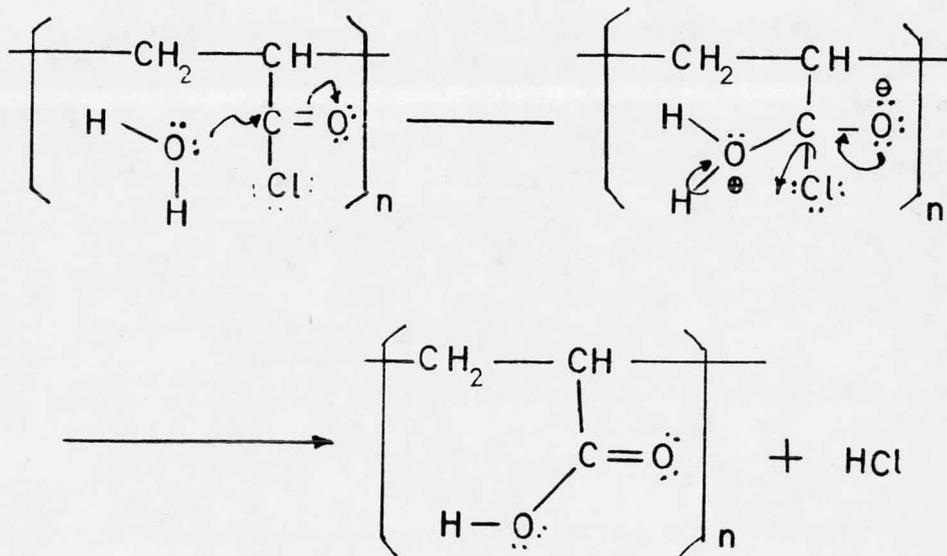
Para la síntesis en masa, el ácido fosforoso es necesario adicionarlo en forma de sólido a los productos de la segunda reacción, teniendo, como inconveniente principal, que el ácido fosforoso es muy hidrofílico, por lo que siempre lleva agua con él.

Lo anterior, no sólo nos puede ocasionar que el tricloruro de fósforo se nos descomponga, si no que también, el cloruro de poliacrilo lo haga.

Reacción:



Mecanismo:



En cambio, si el segundo paso de la síntesis se hace en suspensión bencénica, para poder adicionar el ácido fosforoso, es necesario hacerlo disuelto en tricloruro de fósforo, ya que éste

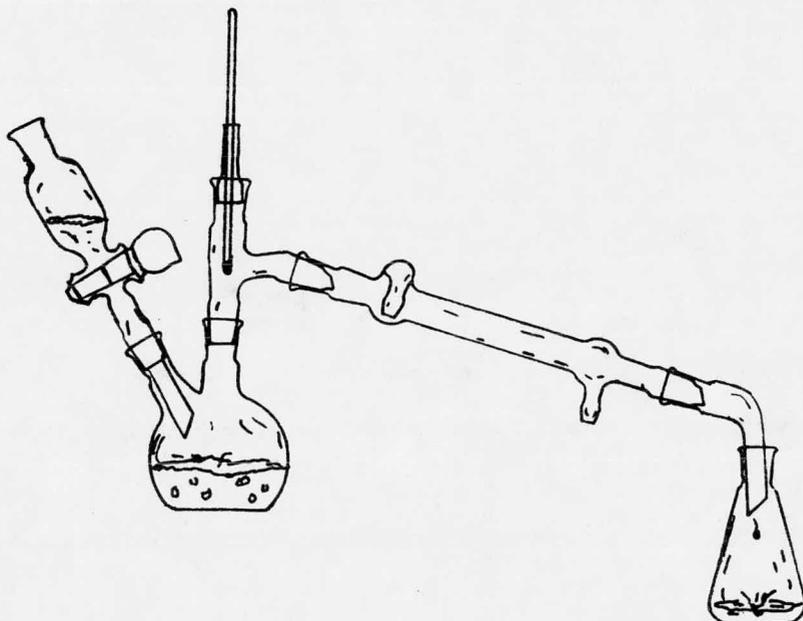
es soluble en benceno.

De esta forma, el tricloruro de fósforo reacciona antes con cualquier posible huella de humedad, que tenga el ácido fosforoso.

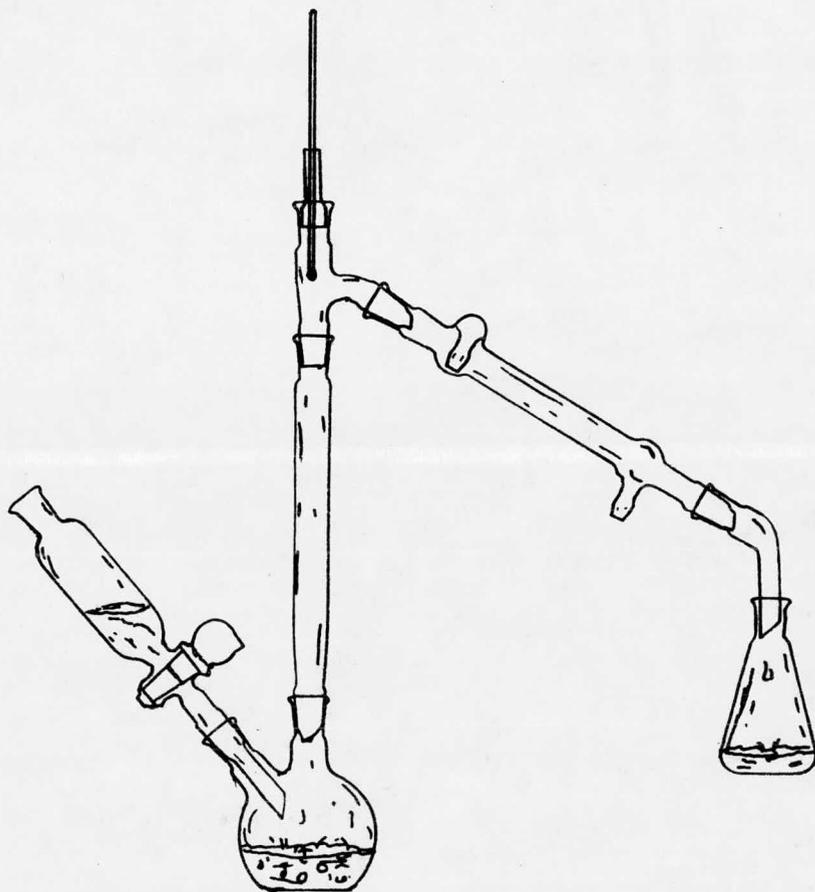
La solución del ácido fosforoso en tricloruro de fósforo, es completamente miscible en benceno, factor que favorece a la reacción, que después de unos diez a veinte minutos queda concluída, pudiendo observar que la suspensión pasa de un color amarillo pálido, a otro amarillo intenso.

Después de esta observación, sólo queda cambiar el sistema de reflujo por uno de destilación, para poder recuperar, tanto el tricloruro de fósforo, como el benceno.

Esquema:



Los puntos de ebullición del tricloruro de fósforo y benceno están muy cercanos, por lo que, con una destilación simple, se obtendrán mezclas de ambos, razón para intercalar una columna y así efectuar una destilación fraccionada.



El benceno es eliminado así, casi en su totalidad, ahora, para hacerlo totalmente, el producto obtenido es lavado con acetona y filtrado en un embudo Büchner, quedando listo para el cuarto y último paso.

#### 4.- FORMACIÓN DE LA SAL TETRASÓDICA DEL ÁCIDO DIFOSFÓNICO Y SU PURIFICACION.

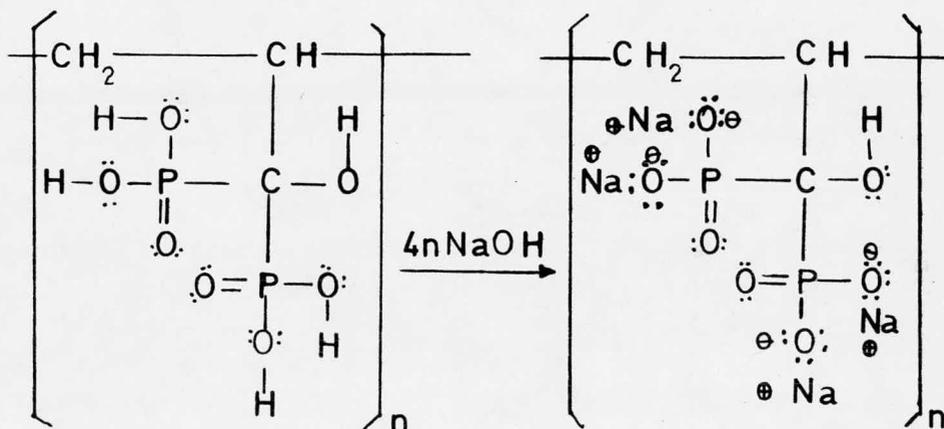
La formación de la sal tetrasódica, se obtiene depositando el producto obtenido de la tercera reacción en un matraz con sistema de agitación rápida, al cual se le adiciona, en primer término y con mucha precaución, una solución de hidróxido de sodio al 10 % .

Esa reacción es algo violenta, puesto que el producto de la tercera reacción está aun contaminado con ácido fosforoso y otros compuestos del fósforo, que se formaron al terminar la reacción principal ( compuestos que le dan al producto final, el color amarillo intenso ).

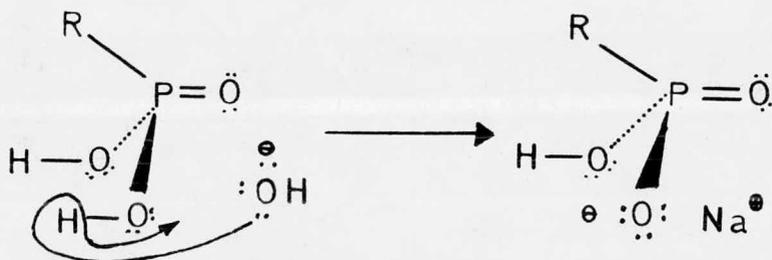
Cuando la reacción efectuada, entre la solución de hidróxido de sodio al 10 % y los productos de la tercera reacción, no es violenta, se adiciona ahora una solución al 50 % de hidróxido de sodio, calentando hasta que todos los sólidos queden en solución.

Una vez efectuado el paso anterior, se tiene como resultante una solución viscosa de color parda, de la cual hay que extraer la sal tetrasódica del ácido 1,1 difosfónico del 2,3 polipropileno que se formó con la adición del hidróxido de sodio, tal y como se muestra en la siguiente reacción:

Reacción:



Mecanismo:



El primer paso para la purificación de este difosfonato, es el diluir con agua destilada la solución viscosa hasta que su viscosidad disminuya lo suficiente, para que esta solución pueda pasar con facilidad por un papel filtro.

A esta solución se le adiciona una pequeña cantidad de carbón activado, con el fin de adsorber algunos productos contaminantes.

La solución se mezcla perfectamente para, posteriormente, filtrarla en un embudo de Büchner, usando un papel filtro de poro cerrado.

El filtrado es ahora una solución transparente con una ligera tonalidad crema, a la que hay la necesidad de evaporarle el agua hasta que su viscosidad sea elevada, para que, con la ayuda del alcohol metílico precipite el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol.

La adición del alcohol metílico, debe ser muy lenta y con agitación constante, porque un exceso de dicho alcohol, provocaría también la precipitación de algunos fosfatos y fosfitos que impurifican el producto.

Esto nos indica que a la solución debemos de adicionarle muy lentamente el alcohol metílico, sólo hasta que precipite el fosfonato.

El 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol no precipita como un sólido perfectamente cristalino, si no que lo hace en forma de una masa chiclosa que arrastra impurezas, por lo que hay la necesidad de volver a disolver el fosfonato en agua destilada con la mínima cantidad de ésta y ayuda de calor y agitación, para volverla a precipitar con alcohol metílico ( esta operación se repite dos veces más ).

Por último se le hace un lavado con acetona para extraerle posible humedad y se mete a la estufa a 100°C durante un día.

Después de este tiempo tenemos un sólido cristalino de color blanco marfil, que funde a más de 300°C, que es perfectamente soluble en agua y que hay la necesidad de guardar en un frasco perfectamente cerrado porque absorbe humedad del medio ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL

En realidad, los cuatro pasos para obtener el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropileno, no están, en la práctica, totalmente divididos, si no que muchos de ellos son la continuación de los otros, o sea, que los productos obtenidos no se aíslan ni purifican hasta el final. Razón por lo que es necesario elaborar una técnica de laboratorio, mediante la cual se pueda obtener el producto deseado con los mejores resultados, tal y como se describe a continuación:

En un vaso de precipitados de un litro, se toman 200 mililitros de solución de poliacrilato de sodio, poliacrilato de sodio de tipo comercial ( Complex 39 ) .

Se adiciona ácido clorhídrico concentrado ( aproximadamente 30 mililitros ) muy lentamente y con agitación vigorosa, hasta que el pH sea menor de 7 , formándose así un sólido chicloso que se pega a las paredes del vaso, el líquido restante se decanta.

El sólido chicloso se pasa a un embudo de Büchner y se lava dos o tres veces con 200 mililitros de agua fría, para después someter, dicho sólido chicloso, a la estufa a 100°C durante uno a dos días aproximadamente, con el fin de eliminar el agua y el ácido clorhídrico que aún conservaba, teniendo como resultado un sólido cristalino con punto de fusión mayor a los 300°C .

Este sólido, ácido poliacrílico, se muele perfectamente con la ayuda de un mortero. Se pesan 20 gramos de ácido poliacrílico y se depositan en un matraz redondo de fondo plano de dos bocas, con entreda 24/40, con un sistema de reflujo y con un sistema de adición.

Se adicionan 300 mililitros de benceno y una pastilla magnética, para proporcionar agitación vigorosa. Se deja agitando y calentando durante unos 2 minutos aproximadamente, hasta que la suspensión tarde en romperse al dejar de agitar. Es entonces, cuando se le adicionan 15 mililitros de tricloruro de fósforo y se mantienen a reflujo durante diez minutos a una temperatura de 69-71°C, después de los cuales se deja enfriar (sin suspender por ningún motivo la agitación) para poder adicionar una mezcla previamente preparada de 25 mililitros de tricloruro de fósforo con 15 gramos de ácido fosforoso y así volver a mantener el sistema a reflujo, durante otros diez minutos a la misma temperatura.

Se observa que el sólido en suspensión toma un color amarillo intenso.

Cuando esto sucede, se deja enfriar un poco el sistema, para poder cambiarlo de reflujo a un sistema de destilación simple o fraccionada.

Se destila el benceno y el tricloruro de fósforo restante, casi hasta su totalidad. El resto se extrae depositando el producto en un embudo de Büchner, haciendo vacío y lavando con unos 50 mililitros de acetona.

El producto se pasa a un vaso de precipitados de dos litros, donde se le adiciona, con agitación, unos 20 mililitros de hidróxido de sodio al 10 % con mucha precaución, después de los cuales se adicionan, aproximadamente, unos 300 mililitros de hidróxido de sodio al 50 %, se mantiene la agitación y el calentamiento a 70°C , hasta que todos los sólidos se hayan disuelto, para así proceder a diluir la solución con agua destilada a un litro y medio y adicionarle una pequeña cantidad de carbón activado, para que adsorba impurezas.

La solución se filtra en papel de poro cerrado y se condensa evaporando el agua hasta unos 400 mililitros, a los que se les adiciona, ya en frío, aproximadamente 100 mililitros de alcohol metílico, justo hasta que empieza a cristalizar. Se decanta el líquido sobrenadante para proceder a disolver el sólido con unos 200 mililitros de agua destilada agitación y calor.

Se precipita nuevamente el producto con alcohol metílico, se decanta una vez más el líquido sobrenadante y se procede a disolver con agua destilada, para, una vez más, precipitar con alcohol metílico.

El sólido restante, el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol, se deja secar en la estufa durante un día con un calentamiento de unos 100°C y se guarda en un desecador o en un frasco bien tapado, porque este sólido absorbe humedad del medio ambiente.

Es conveniente hacer una precipitación previa con alcohol metílico, después de la disolución con agua, ya que así se elimina gran cantidad de hidróxido de sodio, que fue adicionado en exceso, hidróxido de sodio que tapa los poros del papel, a la hora de la filtración de la solución con carbón activado que se adicionó, con el fin de adsorber impurezas en el producto.

La adición de este paso acelera y facilita, considerablemente, la filtración y los pasos subsiguientes.

CARACTERIZACION

Lo primero que se observó del producto, fueron sus características físicas:

Es un sólido blanco marfil, con un punto de fusión arriba de los 300°C y funde con descomposición,

Es perfectamente soluble en agua, en muy diversas concentraciones. Tiene buena estabilidad con iones calcio y magnesio ( agua dura ) .

Posteriormente, con ayuda de una fusión alcalina, se le hizo un análisis elemental ( C, H, O, N, S, P, Halógenos ) tal y como se describe a continuación:

En un tubo de ensayo pequeño ( 50 por 8 milímetros ) muy limpio, se coloca, en posición vertical, sosteniendo con unas pinzas dicho tubo. Se introducen en el tubo de ensayo un trocito cúbico de sodio metálico limpio de unos cuatro milímetros por lado ( aproximadamente del tamaño de una lenteja ) . La porción inferior del tubo se calienta hasta que se funde el sodio y sus vapores empiezan a elevarse dentro del tubo.

Entonces se añaden cinco miligramos del compuesto, previamente mezclados con un peso igual de sacarosa, y de nuevo se calienta en tubo.

La adición y el calentamiento se repite por segunda vez y entonces se calienta el fondo del tubo al rojo vivo. Se deja enfriar el tubo y se le añade un mililitro de etanol para disolver el sodio que no hubiera reaccionado.

El tubo se calienta de nuevo y, aún caliente se le deja caer dentro de un vaso de precipitados pequeño, que contenga 20 mililitros de agua destilada ( ¡ Precaución ! ). El tubo se rompe con una varilla de vidrio y la solución se calienta hasta ebullición y se filtra.

El filtrado, que deberá ser incoloro, se usa para las pruebas específicas que se describen a continuación.

#### Pruebas Específicas Para Los Elementos.

Azufre.- Unos mililitros de la solución anterior se acidulan con ácido acético y se añaden unas gotas de solución de acetato de plomo. Un precipitado negro de sulfuro de plomo indica la presencia de azufre.

A otro mililitro de solución se le añaden dos gotas de una solución de nitroprusiato de sodio. Una coloración violeta rojiza indica azufre.

Nitrógeno.- Se ajusta el pH de un mililitro del filtrado a 13, medido con papel pH .

Se añaden dos gotas, tanto de una solución saturada de sulfato de fierro ( II ) y amonio, como de una solución de fluoruro de potasio al 30 % y la solución resultante se hierve cuidadosamente durante unos treinta segundos.

La solución caliente se acidula con precaución añadiéndole ácido sulfúrico al 30 %, gota a gota, justo hasta que se disuelva el hidróxido de hierro. El exceso de ácido puede ser perjudicial.

La aparición del precipitado característico de azul de Prusia indica la presencia de nitrógeno.

Este precipitado puede observarse mejor si se recoge y lava sobre un papel filtro blanco. Si no se observa el precipitado y se obtiene una solución azul o azul verdosa, es probable que la descomposición inicial con sodio no haya sido completa.

Halógenos.- Unos dos mililitros de la solución se acidulan con ácido nítrico diluído y se hierven suavemente durante unos minutos para expulsar lo que hubiera de ácido cianhídrico o ácido sulfhídrico.

Se añaden unas gotas de solución de nitrato de plata. Un precipitado denso indica la presencia de cloro, bromo o yodo.

El cloruro de plata es blanco, el bromuro de plata es amarillo pálido y el yoduro de plata es amarillo.

Si sólo se produce una débil turbiedad u opalescencia, es probable que se debe a la presencia de impurezas de los reactivos o en el vidrio del tubo de ensayo usado en la descomposición inicial con sodio. Para esta prueba, es importante, enjuagar con agua destilada el material ya lavado, ya que el agua de la llave tiene gran cantidad de ión cloruro.

Fósforo.- A un mililitro de solución se le agrega ácido nítrico concentrado gota a gota, hasta que la solución conserve un pH ácido, se calienta a ebullición y se le adiciona un mililitro de solución saturada de molibdato de amonio y se calienta. La presencia de un precipitado amarillo ( fosfomolibdato de amonio ) indica la presencia de fósforo.

Los resultados de estas pruebas fueron los siguientes:

CARBONO	-----
HIDROGENO	-----
OXIGENO	-----
NITROGENO	Negativa
AZUFRE	Negativa
<u>FOSFORO</u>	<u>Positiva</u>
HALOGENOS	Negativa

La única prueba positiva fue la del fósforo, lo que indica que nuestro compuesto original contenía fósforo.

Para calcular el porcentaje de fósforo existente en el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol, se prosiguió de la siguiente manera:

A una pequeña cantidad de 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol, con un peso de 0.3197 gramos, se le adicionaron 10 mililitros de ácido nítrico concentrado.

Se calentó la mezcla hasta que el sólido quedó perfectamente disuelto ( aproximadamente cinco minutos ) quedando el fósforo que contenía el compuesto original en forma de ión fosfato inorgánico.

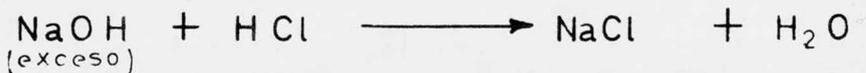
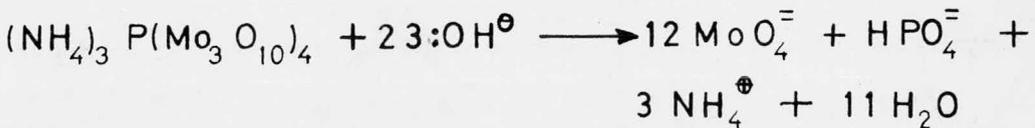
Esta solución de ión fosfato se aforó a cien mililitros,

para de allí tomar una alícuota de diez mililitros, a la que se le adicionaron veinte mililitros de solución saturada de molibdato de amonio, se calentó y se dejó enfriar. El compuesto que se forma con el fósforo, tiene como fórmula  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ .

Este precipitado fue filtrado en papel de poro cerrado, lavado con agua destilada hasta que dicha agua de lavado tuvo un pH neutro, se secó en la estufa y, por último, fue disuelto en setenta y cinco mililitros de solución valorada de hidróxido de sodio ( hidróxido de sodio 0.095 Normal ).

A la solución restante se le adicionaron veinte mililitros de solución acuosa de formaldehido al 37 % y se le evaporó el agua hasta que se obtuvo un volumen final, de aproximadamente, veinticinco mililitros. A estos veinticinco mililitros se le adicionaron un par de gotas de fenolftaleina ( como indicador ) tomando un color rosado esta solución, y así, poder ser valorado el exceso de hidróxido de sodio, por retroceso con ácido clorhídrico valorado ( ácido clorhídrico 0.125 Normal ).

Las reacciones efectuadas son las siguientes:



El miliequivalente del fósforo, que en esta reacción se encuentra en forma de  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  es de:

$$\frac{0.03097 \text{ gramos}}{23 \text{ miliequivalentes}}$$

El número de miliequivalentes de hidróxido de sodio, que reacciona con un miliequivalente de fósforo, será entonces:

$$\text{Número de miliequivalentes NaOH} = N_1 V_1 - N_2 V_2 \cdot$$

Donde:

$$N_1 = \text{Normalidad del hidróxido de sodio ( 0.095 N )}$$

$$V_1 = \text{Mililitros de hidróxido de sodio ( 0.095 N )}$$

$$N_2 = \text{Normalidad de ácido clorhídrico ( 0.125 N )}$$

$$V_2 = \text{Mililitros de ácido clorhídrico ( 0.125 N )}$$

De ahí que:

$$\text{Gramos de Fósforo} = \frac{\text{No. Mili-Eq. NaOH} \times \frac{\text{gramos}}{\text{Mili-Eq.P}} \times \text{Aforo}}{\text{Parte Alícuota}}$$

O sea:

$$\text{Gramos de Fósforo} = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times \frac{\text{gramos}}{\text{Mili-Eq.P}} \times \text{Aforo}}{\text{Parte Alícuota}}$$

Ahora bien, como que queremos saber es el porcentaje de

# 52

fósforo en el compuesto original:

$$\% \text{ de fósforo} = \frac{\text{gramos de fósforo} \times 100}{\text{Peso de la muestra}}$$

Por lo tanto,

$$\% P = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times \frac{\text{gramos}}{\text{Mili-Eq.P}} \times \text{Aforo} \times 100}{\text{Parte alícuota} \times \text{Peso de la Muestra}}$$

Donde:

$$N_1 = 0.095 \text{ gl}^{-1}$$

$$V_1 = 75 \text{ ml}$$

$$N_2 = 0.125 \text{ gl}^{-1}$$

$$V_2 = 18.3 \text{ ml}$$

$$\frac{\text{gramos}}{\text{Mili-Eq.P}} = \frac{0.03097}{23} \cdot \frac{\text{gramos}}{\text{Mili-Eq.P}}$$

$$\text{Aforo} = 100 \text{ ml}$$

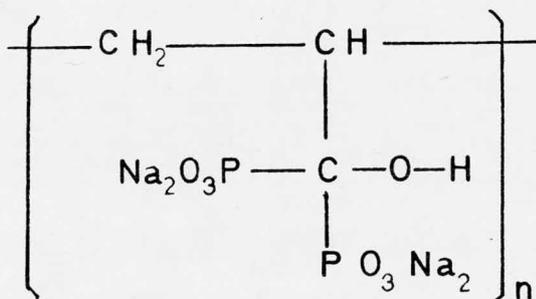
$$\text{Parte Alícuota} = 10 \text{ ml}$$

$$\text{Peso de la muestra} = 0.3197 \text{ g}$$

$$\%P = \frac{(75 \times 0.095) - (0.125 \times 18.3) \text{ Mili-Eq.P} \times \frac{0.03097}{23} \frac{\text{gramos}}{\text{Mili-Eq.P}} \times 100 \text{ ml} \times 100}{10 \text{ ml} \times 0.3197 \text{ g}}$$

% de fósforo = 20.375 porcentaje calculado.

Este porcentaje de fósforo es totalmente congruente con el esperado, ya que si vemos la fórmula mínima del 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol, podemos deducir que el porcentaje de fósforo será:



$$3 \text{ C} = 3 ( 12.01115 ) = 36.03345$$

$$4 \text{ H} = 4 ( 1.00797 ) = 4.03188$$

$$7 \text{ O} = 7 ( 15.99940 ) = 111.99580$$

$$2 \text{ P} = 2 ( 30.97380 ) = 61.94760$$

$$4 \text{ Na} = 4 ( 22.98980 ) = 91.95920$$

$$\underline{305.96793}$$

$$\% \text{ de fósforo} = \frac{61.94760 \times 100}{305.9679}$$

<p>% de fósforo = 20.246 porcentaje teórico.</p>
--

La pequeña diferencia puede ser despreciada, considerando los posibles errores experimentales.

Una vez comprobada la existencia del fósforo y calculado el porcentaje del mismo, se procedió a efectuar cromatografías en capa fina.

Para empezar, se preparó una solución acuosa al 5 % de 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropileno y, por otro lado otra solución acuosa de poliacrilato de sodio al 5 % también.

Se probaron varios tipos de reveladores, pudiendo observar que el yodo es efectivo, pero su efecto colorido dura unos instantes después de sacarlo de la cámara de yodo.

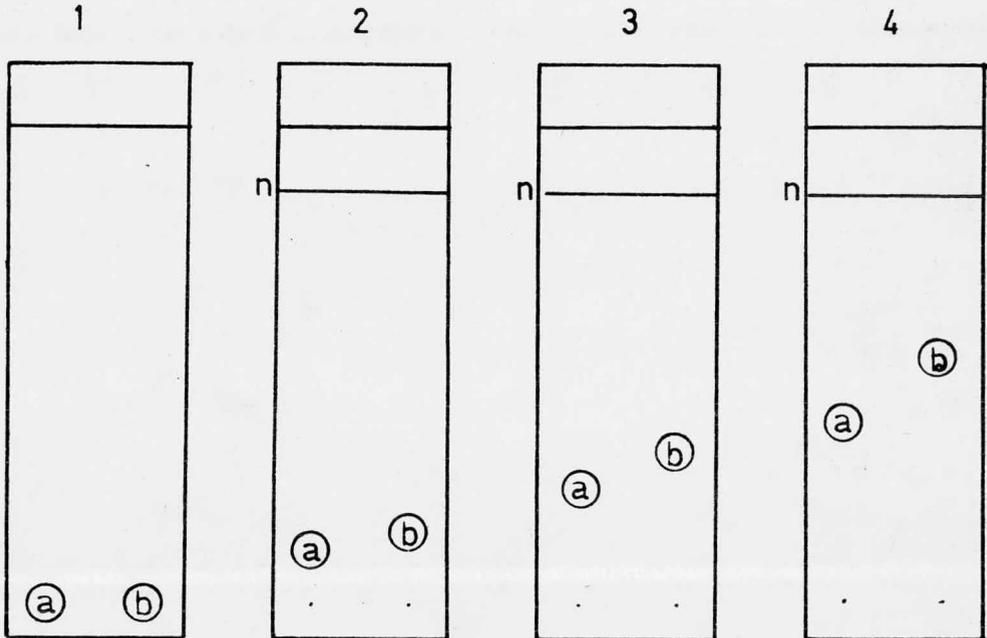
Por otra parte, se observó que debido a las propiedades adherentes, tanto del 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropileno, como del poliacrilato de sodio, la porción de sílica gel que contiene la muestra queda adherida al cristal, aun cuando se intenta retirar éste, claro está, de una manera delicada.

Por eso se ideó correr la cromatografía, para revelarla en la cámara de yodo y, aparte comprobar la posición, retirando la sílica gel que no contiene muestra, por medio de una brocha. Pudiendo observar los resultados ( que son exactamente iguales ) con más claridad.

Se probaron diferentes tipos de solventes como eluyentes, pero no todos fueron efectivos, sólo los más polares, tales como agua, alcohol metílico, alcohol etílico, acetona, acetato de etilo y mezclas de todos ellos.

El mejor eluyente fue el agua/alcohol metílico 60/40 y aún así hubo dificultades, ya que las muestras no se diferenciaban lo suficiente, por lo que se hizo necesario efectuar la cromatografía tres veces con la misma placa, logrando así que las muestras subieran más y, por lo tanto, diferenciarse mejor tal y como

se muestra en el siguiente esquema:



En la placa 1 ( aún sin correr ) se muestra la posición inicial de: a) 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropileno y b) poliacrilato de sodio.

En la placa 2 después de haber corrido una vez la placa en agua/alcohol metílico ( 60/40 ), hasta el nivel superior de la placa marcado como ( n ) no hay gran diferencia entre a) y b).

En la placa 3 después de haber secado y vuelto a correr la cromatografía, nos muestra una ligera separación, pero aún, insuficiente.

En la placa 4, después de haber corrido la cromatografía tres veces, nos muestra una total y completa separación entre

a) 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol y b) poliacrilato de sodio, pudiendo observar que en a) no existen señales de reactivo ni de otras impurezas.

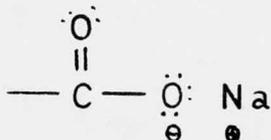
Tomando otro punto de vista, en la caracterización del 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol, se corrieron espectros de infrarrojo, tanto al reactivo ( espectro No. 1 ) como al producto ( espectro No. 2 ).

En los dos espectros se puede observar, sobre todo, el cambio en intensidades de las bandas, así como la aparición de otras nuevas, tal y como la banda intensa que aparece en el producto a un número de onda de  $1,000 \text{ cm}^{-1}$ .

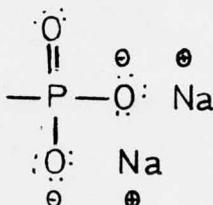
Las bandas que principalmente caracterizan a reactivo y producto son:

La banda ancha e intensa que se encuentra en la región de  $3,000 - 3,500 \text{ cm}^{-1}$ , nos indica la presencia de un grupo oxihidri-  
lo ( -OH ) tanto en el reactivo como en el producto. Podría pensarse también, en un grupo amino o amido, pero esto no es factible, ya que el análisis elemental ( C,H,O,N,S,P, Halógenos ) , nos indicó que no existía en el producto original nitrógeno.

Las bandas de  $1,570 \text{ cm}^{-1}$  y  $1,660 \text{ cm}^{-1}$  , son características de los grupos carbonilos de las sales iónicas de los ácidos; para el reactivo:



y para el producto:



Para el producto, exclusivamente, se encuentran las bandas en  $1,440 \text{ cm}^{-1}$ , característica de la unión  $\text{---P}=\text{O}$ , así como la banda de  $1,000 - 1,030 \text{ cm}^{-1}$  que es la más intensa del espectro, correspondiente a los grupos funcionales  $\text{C}-\text{P}-\text{O}$ .

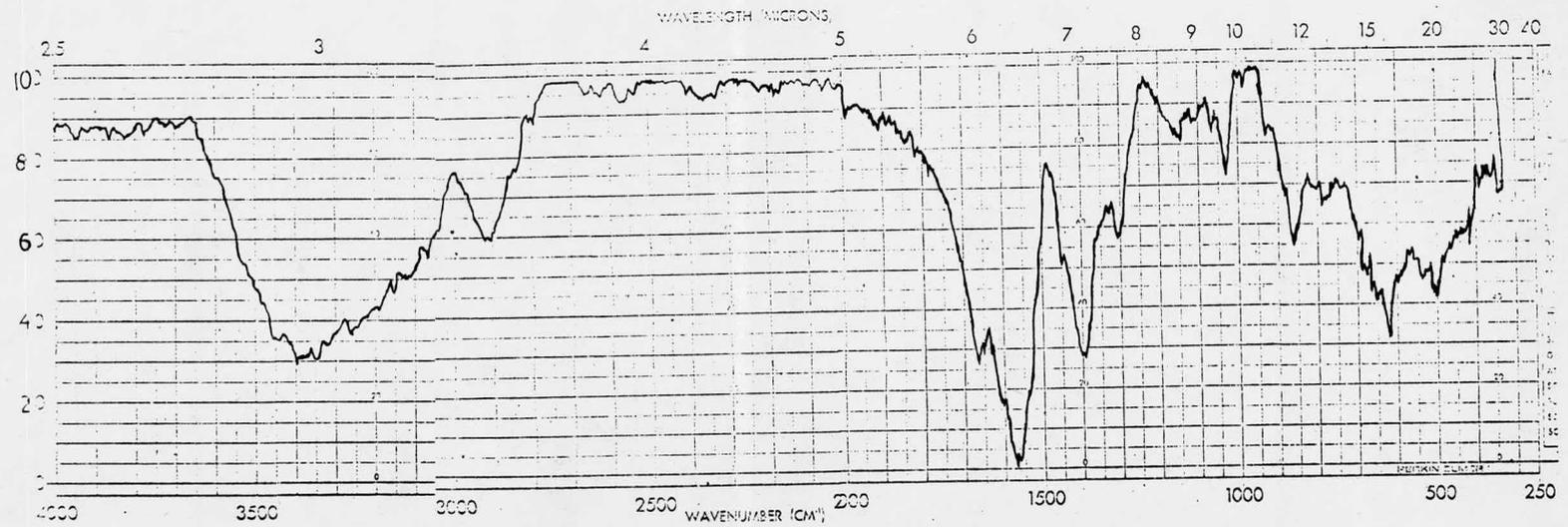
De igual manera, la banda de intensidad media, correspondiente a la unión  $\text{C}-\text{P}$  que se encuentra en la región de  $540 \text{ cm}^{-1}$ .

Podemos concluir, con el análisis elemental, con el cálculo del porcentaje del fósforo, con las cromatografías en capa fina y con los espectros de infrarrojo, que, el compuesto que obtuvimos y purificamos, es en realidad, el esperado, el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol.

ESPECTRO No. 1

b) Poliacrilato de Sodio

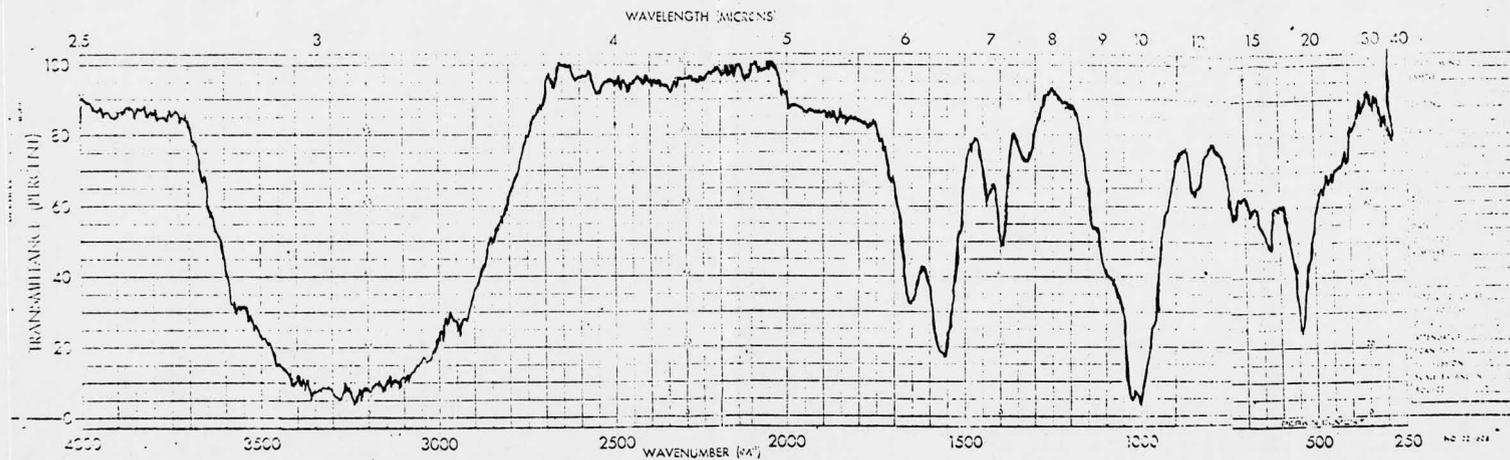
58



# ESPECTRO No. 2

a) 1,1 Di fosfonato Sódico del 2,3 Poli propilenol

59



CONCLUSIONES:

Este compuesto orgánico del fósforo, puede ser obtenido y purificado de una forma relativamente fácil por el método descrito en este documento.

El porcentaje de fósforo calculado para el compuesto, es muy parecido al esperado según la fórmula propuesta. De igual forma las cromatografías en capa fina nos revelan que el reactivo y el producto son dos compuestos diferentes. Así como también, las bandas de absorción en los espectros de infrarrojo nos ofrecen la información necesaria para manifestar que nuestras fórmulas propuestas son correctas.

Por otro lado, podemos observar que el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol tiene características muy especiales, tales como su estructura química, sus características físicas, solubilidad en agua, compatibilidad con iones calcio y magnesio en soluciones acuosas, etc.

Estas características y otras más, hacen factible que el 1,1 difosfonato sódico del 2,3 polipropilenol sea merecedor, claro está, considerando otros puntos de vista, de un estudio más a fondo.

BIBLIOGRAFIA:

## 1.- Sykes Peter

A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry

3 Th. Edition

Ed. Longman

London 1970

## 2.- Allinger, N. L., Cava, M. P., Et. Al

Organic Chemistry

Worth Publishers Inc.

New York 1971

## 3.- Lange.

Handbook of Chemistry

3 Th. Edition

Mc. Graw Hill

New York 1956

## 4.- Giral F.

Productos Químicos y Farmacéuticos

Ed. Atlanta, S. A.

Méx., D. F. 1946

## 5.- Kirk, Othmer

Encyclopedia of Chemical Technology

Interscience Publishers a Division of  
John Wiley & Sons Inc.

New York, London Sydney

## 6.- Shriner, R. L., Fuson, R. C., &amp; Curtin, D. Y.

Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos

Ed. Limusa

México 1966

## 7.- Cheronis, N. &amp; Entrinkin, J.

Identification of Organic Compounds

Ed. Thomas & Cromwell Co.

New York 1967

## 8.- Wild, F.

Characterisation of Organic Compounds

Second Edition

Cambridge

Great Britain 1959

## 9.- Criddle, W. J., Ellis, G. P.

Qualitative Organic Chemical Analysis

Butterworths

London 1967

10.- Ayres, G. H.

Análisis Químico Cuantitativo

Harper & Row Publishers Inc.

New York, México, Buenos Aires, Panamá, Bogotá

11.- Willard, H. H., Merrit, L. L., Dean, J. A.

Instrumental Methods of Analysis

4 th. Edition

D. Van Nostrand Company Inc.

New York 1965

12.- Nakanishi Koji

Infrared Absorption Spectroscopy

Holden-Day Inc.

San Francisco 1962

13.- Silverstein, R. M., Clayton, G. B., Morrill T. C.

Spectrometric Identification of Organic Compounds

3 th. Edition

John Wiley & Sons, Inc.

New York 1974

- 14.- Ralston, P. H., Phosphonates a Chemical Answer to Oilfield Water Problems. Journal of Petroleum Technology. 37-48 September ( 1973 )
- 15.- Sloat, B., Controlled Solubility Phosphonates. Journal of Petroleum Technology 30-36 November ( 1960 )
- 16.- Grisley, D. W. & Szabo, K., Alkoxyethylphosphonic and Alkoxyethylphosphonothioic. Journal of Chemical and Engineering Data. 19 {2} 175-178 ( 1974 ).